

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 B32B 27/30, F16C 33/20	A1	(11) 国際公開番号 WO00/29210  (43) 国際公開日 2000年5月25日(25.05.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06377 (22) 国際出願日 1999年11月16日(16.11.99) (30) 優先権データ 特願平10/328591 1998年11月18日(18.11.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 荒木孝之 (ARAKI, Takayuki)(JP/JP) 宮森 強 (MIYAMORI, Tsuyoshi)(JP/JP) 小森政二 (KOMORI, Masaji)(JP/JP) 田中義人 (TANAKA, Yoshito)(JP/JP) 久米川昌浩 (KUMEGAWA, Masahiro)(JP/JP) 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)	(74) 代理人 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP) (81) 指定国 JP, RU, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書	
<p>(54) Title: FLUORINE-CONTAINING POLYMER STRUCTURE HAVING HIGH-TEMPERATURE ADHESIVENESS AND SLIDING MATERIAL USING IT</p> <p>(54) 発明の名称 高温での接着性を有する含フッ素ポリマーの構造体とそれを用いた摺動剤</p> <div data-bbox="365 1344 1274 1690"><p>The diagram is a cross-sectional view of a layered structure. At the bottom is a base material labeled '1'. Above it is a polymer layer labeled '2'. On top of the polymer layer is a sliding material labeled '3'. A wavy line labeled '4' points to the top surface of the sliding material '3'.</p></div> <p>(57) Abstract A structure comprising (A) a layer consisting of a fluorine-containing polymer but not containing an adhesive material other than the fluorine-containing polymer, and (B) a base material, (A) and (B) being directly bonded together with no binder therebetween, characterized in that a shear adhesive bonding strength at 150 °C between the layer (A) consisting of the fluorine-containing polymer and the base material (B) in the structure is at least 0.98 N/mm<sup>2</sup>. A structure in which a fluorine-containing polymer and a base material are bonded together, wherein, especially, an adhesive bonding strength at high temperatures is improved; and a sliding material using it.</p>		

(57)要約

(A) 含フッ素ポリマーからなり、実質上含フッ素ポリマー以外の接着性材料を含まない層、および

(B) 基材

からなり、(A)と(B)とがバインダーを介さずに直接接着した構造体であって、その構造体における含フッ素ポリマーからなる層(A)と基材(B)との150℃で剪断接着強度が0.98N/mm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする構造体。含フッ素ポリマーと基材とが接着した構造体において、特に高温での接着強度が改善された構造体、およびそれを用いた摺動材を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラレオネ
HA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SS	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TA	タリ
CF	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

### 高温での接着性を有する含フッ素ポリマーの 構造体とそれを用いた摺動材

#### 技術分野

本発明は耐熱性を有する含フッ素ポリマーと基材とが直接接着した構造体に関し、特に高温時の接着力を向上した構造体、及びその構造体の含フッ素ポリマー層側に耐熱性、摺動特性（低摩擦性、耐摩耗性）を有する含フッ素ポリマーまたは耐熱性エンジニアリングプラスチックからなる層を施した構造体に関する。

またさらにこれら構造体を用い接着耐熱性を改善した複層摺動材、摺動部品に関する。

#### 背景技術

P T F E や P F A に代表される含フッ素ポリマーやあるいはそれらに充填材をブレンドして補強した組成物は、耐熱性に加え低摩擦性、耐摩耗性に優れるため摺動材、摺動部品として用いられている。なかでも例えば、鋼製の基材上に上記のフッ素材料を施して一般産業機械用の軸受などとして用いられている。

しかしながら前記含フッ素ポリマーはその優れた非粘着性・低摩擦性に起因して、金属などの基材との接着性が乏しいという本質的な問題がある。

これら含フッ素ポリマーを用いたフィルムやシートを金属に接着する方法としては例えば、フィルムの接着面にナトリウムエッチングなどの化学表面処理を行なった

後、エポキシ樹脂系の接着剤を介してサンドブラスター処理などの物理的に粗面化した金属基材に接着させる方法が用いられている。

しかし、この方法では

- ① ナトリウムエッチングの処理液の取り扱いに危険が伴ったり、環境汚染の恐れがあったり、エポキシ樹脂系接着剤処理も含めて加工に手間がかかりコスト上昇を伴う。
- ② ナトリウムエッチングの化学表面処理によって含フッ素ポリマー自体が劣化し耐熱性が低下する。
- ③ 接着剤に用いるエポキシ樹脂の耐熱性が不十分であり高温での長時間の使用で劣化し発泡や剥離が生じる。
- ④ 得られた積層体の接着力が不十分で、室温では接着力を有していても特に150℃以上の高温になると接着強度が急激に低下してしまう。

などの問題点がある。

特に③や④の問題点があるため、これら積層摺動材を高温、高荷重がかかる内燃機関に用いられる軸受として用いることは困難である。

本発明は、含フッ素ポリマーと基材とが直接接着した構造体において特に高温での接着強度を改善した構造体を提供すること、さらにこの構造体に摺動性の優れた含フッ素ポリマーまたは耐熱性エンジニアリングプラスチックからなる材料を施すことにより接着耐熱性の優れた摺動材、軸受などの摺動部品を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために検討を重ねた結果、耐熱性を有する特定の含フッ素ポリマーの層を含フッ素ポリマー以外の接着性材料を実質上含めない状態で、かつバインダーなどの接着層を介さずに直接基材

に接着させて得られる構造体が、高温での接着力を改善できることを見出した。

### 発明の開示

すなわち本発明の構造体は、

(A) 含フッ素ポリマーからなり、実質上含フッ素ポリマー以外の接着性材料を含まない層、および

(B) 基材

からなり、(A)と(B)とがバインダーを介さずに直接接着してなる構造体であって、(A)と(B)との150℃での剪断接着強度が $0.98 \text{ N/mm}^2$  ( $10 \text{ kgf/cm}^2$ ) 以上のものである。

本発明の構造体は、摺動材、OAロール、OAベルト加熱調理器、耐熱電線など高温にさらされる用途に効果的に利用できる。

### 図面の簡単な説明

図1は、本発明における接着性試験（引張剪断試験）に供する試験片の概略斜視図である。

図2は、本発明の実施例3において作製したラミネート試験板の概略断面図である。

図3は、本発明の実施例3において得た3層積層体の概略断面図である。

図4は、本発明の実施例3において接着強度を測定するために作製した塗膜を有するアルミニウム板の概略斜視図である。

図5は、本発明の実施例3において接着強度を測定するために作製した測定具の概略斜視図である。

図 6 は、本発明の実施例 6 において積層体を得るために作製したラミネート試験板の概略断面図である。

図 7 は、本発明の実施例 6 において得られた積層体の概略断面図である。

図 8 は、本発明の実施例 6 において行なった T 型剥離試験に供する積層体の概略断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

好ましい接着力は、 $200^{\circ}\text{C}$ での剪断接着強度が  $0.98\text{ N/mm}^2$  ( $10\text{ kgf/cm}^2$ ) 以上、さらには、 $150^{\circ}\text{C}$ での剪断接着強度で  $1.96\text{ N/mm}^2$  ( $20\text{ kgf/cm}^2$ ) 以上、より好ましくは  $150^{\circ}\text{C}$ での剪断接着強度で  $2.94\text{ N/mm}^2$  ( $30\text{ kgf/cm}^2$ ) 以上であり、さらには  $150^{\circ}\text{C}$ で  $4.90\text{ N/mm}^2$  ( $50\text{ kgf/cm}^2$ ) 以上である。

高温下での接着力が上記の値などを下まわると、構造体が高温に上昇する軸受（エンジン廻りなどの）などの摺動用途に用いた場合、剪断方向に荷重がかかることにより剥離し、摺動性を維持できなくなる。

なお、本発明において、剪断接着強度は、JIS K 6850 に規定された試験方法で測定した値をあらわす。

本発明の構造体における含フッ素ポリマーからなる層（A）に用いられる含フッ素ポリマーは、それ自体耐熱性を有することが必要であり、通常、含フッ素エチレン性重合体から選ばれる。

なかでも、空気中でDTGA分析装置で測定される、1%重量減分解耐熱温度が $300^{\circ}\text{C}$ 以上、かつ結晶融点が $250^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましい。

さらに好ましくは、1 % 重量減分解耐熱温度が 320℃ 以上、最も好ましくは 330℃ 以上のものである。

また、結晶融点は 300℃ 以上のものがさらに好ましい。

低すぎる分解耐熱温度は、摩耗による発熱に耐えられず、発泡や剥離が生じたり、耐久性を低下させる。

また低すぎる結晶融点は、融点以上に発熱した場合には、熔融してしまい形状が安定に保たれなくなったり、また発熱が融点以下であっても、含フッ素ポリマーからなる層自体の機械的強度が急激に低下し、剪断方向の荷重に対して容易に破壊され、良好な接着強度が得られず、耐久性、耐摩耗性を低下させる。

これら耐熱性を有する含フッ素ポリマーとしては具体的にはテトラフルオロエチレンを主成分とする含フッ素重合体が好ましい。さらに具体的には、以下のものがあげられる。

(I) テトラフルオロエチレン単独重合体 (PTFE) またはテトラフルオロエチレンを 99.7 モル % 以上含有するテトラフルオロエチレン共重合体 (テトラフルオロエチレン重合体に熔融流動性を付与しない程度の少量の他の共単量体を共重合したいわゆる変性 PTFE)。この共単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル)、トリフルオロエチレン、パーフルオロアルキルエチレンなどがあげられる。共単量体の共重合割合はその種類によって異なるが、共単量体がパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) を用いる場合には、通常 2 重量 % まで、好ましくは 0.01 ~ 1 重量 % の量で用

いる。 ) 。

この含フッ素ポリマーは耐熱性、耐薬品性、非粘着性が最も優れており、特に摺動性（低摩擦性、耐摩耗性）を有する点で優れている。

(Ⅱ) テトラフルオロエチレン 85 ～ 99.7 モル % と式 (1) :



[ $\text{R}_f$  は  $\text{CF}_3$ 、 $\text{OR}_f^1$  ( $\text{R}_f^1$  は炭素数 1 ～ 5 のパーフルオロアルキル基)] で表される単量体 0.3 ～ 15 モル % との重合体。具体的にはテトラフルオロエチレンとパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）との共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）とヘキサフルオロプロピレンとの 3 元共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）とパーフルオロ（メチルビニルエーテル）との 3 元共重合体などがあげられる。

これらの含フッ素ポリマー (Ⅱ) は含フッ素ポリマー (Ⅰ) とほぼ同等の耐熱性、耐薬品性、非粘着性、低摩擦性を有し、さらに透明性を有する点ならびに熔融可能であり、塗料の形態で塗布しても熱により透明化および表面平滑化が可能な点で優れている。

(Ⅲ) テトラフルオロエチレン 40 ～ 80 モル %、エチレン 20 ～ 60 モル %、その他の共重合体可能な単量体 0 ～ 15 モル % との重合体 (ETFE)。

この含フッ素ポリマーは優れた耐熱性、防汚性、耐候性をもち、透明性に優れている点、さらに優れた機械的



強度を有し、硬く強靱である点、ならびに熔融流動性が優れているため比較的低温での加工が可能で、樹脂系の基材との複合化（積層など）が容易である点で優れている。

本発明の構造体における基材（B）は、目的、用途、使用部位、部品形状、使用環境に応じて選択されるが、なかでも耐熱性があり、強度が高く、高温時においても機械的強度の高いもののなかから選ばれ、含フッ素ポリマー（A）と接着して種々の使用条件下で、層（A）を補強する効果が高く、本発明の構造体を形成して機械部品、構造部品として機械特性を与え得るものから選ばれる。例えば、金属系、ガラス系、無機系、合成樹脂系基材があげられ、合成樹脂系基材は、含フッ素ポリマーを除くものから選ばれ、特に、芳香族ポリエステルや、PEEK、PES、PPS、PAI、PEI、熱可塑性PIなどの耐熱性エンジニアリングプラスチック、ポリイミド、フェノール樹脂、COPNA樹脂などの耐熱性の熱硬化性樹脂などから選ばれる。

本発明の構造体を摺動用部材に用いる場合、強度、耐熱性、耐衝撃性などの特性に優れ、部品などにする場合の加工性（後加工性）が良好な点で金属系基材が好ましく、フレキシブル性、加工性が良好な点で合成樹脂系基材が好ましい。

金属系基材の金属には金属単体および2種以上の金属による合金類、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などの金属塩類も含まれる。そのなかでも金属単体および金属酸化物、合金類が接着性においてより好ましい。

金属系基材の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、チタン、モリブデン、マグネシウム、マンガン、銅、銀、鉛、スズ、クロム、ベリリウム、タングステン、コバルトなど金属単体や金属化合物およびこれらの2種以上からなる合金類などがあげられる。

合金類の具体例としては炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイなどの合金鋼、Al-Cu、Al-Mg、Al-Si、Al-Cu-Ni-Mg、Al-Si-Cu-Ni-Mgなどのアルミニウム合金、黄銅、青銅（ブロンズ）、ケイ素青銅、ケイ素黄銅、洋白、ニッケル青銅などの銅合金、ニッケルマンガン（Dニッケル）、ニッケル-アルミニウム（Zニッケル）、ニッケル-ケイ素、モネルメタル、コンスタantan、ニクロムインコネル、ハステロイなどのニッケル合金などがあげられる。

さらにアルミニウム系金属については、純アルミニウム、アルミニウムの酸化物、Al-Cu系、Al-Si系、Al-Mg系およびAl-Cu-Ni-Mg系、Al-Si-Cu-Ni-Mg系合金、高力アルミニウム合金、耐食アルミニウム合金などの casting または展伸用のアルミニウム合金を用いることができる。

さらにまた鉄系金属としては、純鉄、酸化鉄、炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイ、不感磁性鋼、磁石鋼、铸铁類などを用いることができる。

また、金属の腐食防止などを目的として、金属表面に電気メッキ、溶融メッキ、クロマイジング、シリコナイジング、カロライジング、シェラダイジング、溶射など

を施して他の金属を被膜したり、リン酸塩処理によりリン酸塩被膜を形成させたり、陽極酸化や加熱酸化により金属酸化物を形成させたり、電気化学的防食を施した基材へも接着できる。

さらに、接着性をさらに向上させることを目的として、金属基材表面をリン酸塩、硫酸、クロム酸、シュウ酸などによる化成処理を施したり、サンドブラスト、ショットブラスト、グリットブラスト、ホーニング、ペーパースクラッチ、ワイヤースクラッチ、ヘアーライン処理などの表面粗面化処理を施してもよく、意匠性を目的として、金属表面に、着色、印刷、エッチングなどを施してもよい。

また、さらに上記アルミニウムまたはアルミニウム合金系基材の場合、その表面に防食、表面硬化、接着性の向上などを目的に、苛性ソーダ、シュウ酸、硫酸、クロム酸を用いた陽極酸化を行なって酸化皮膜を形成させたもの（アルマイト）や、その他前述の表面処理を施したものも用いることもできる。

さらに前述と同様に、表面に他の金属をメッキしたものの、たとえば溶融亜鉛メッキ鋼板、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、亜鉛ニッケルメッキ鋼板、亜鉛アルミニウム鋼板など、浸透法、溶射法により他の金属を被膜したもの、クロム酸系やリン酸系の化成処理または加熱処理により酸化被膜を形成させたもの、電氣的防食法を施したもの（たとえばガルバニック鋼板）などでもよい。

合成樹脂系基材の樹脂には、樹脂単体および機械的特性、表面硬度、熱時硬度、熱安定性（熱変形）を向上さ

せる目的で効果的な１種以上の無機あるいは有機充填材を含めたものを用いることができる。充填材としては、後述する（Ｃ）層に添加される充填材が好ましく添加される。

本発明の構造体において、含フッ素ポリマーからなる層（Ａ）と基材（Ｂ）との高温における接着強度として前記の値を確保するためには、層（Ａ）は、実質上含フッ素ポリマーのみからなるものが好ましく、接着性の材料として通常添加される耐熱性エンジニアリングプラスチックなどを含まないことが好ましい。含フッ素ポリマー以外の材料を混合することによって、室温の接着強度は改善できても、そもそも含フッ素ポリマーと接着性材料（耐熱性エンジニアリングプラスチックなど）のブレンド性が悪い場合には、層（Ａ）自体の高温下での機械的強度の低下により、高温接着強度を低下させてしまう。層（Ａ）の機械的強度は、好ましくは、 $150^{\circ}\text{C}$ で $4.90\text{ N/mm}^2$ （ $50\text{ kgf/cm}^2$ ）以上、より好ましくは $150^{\circ}\text{C}$ で $9.81\text{ N/mm}^2$ （ $100\text{ kgf/cm}^2$ ）以上、さらに $200^{\circ}\text{C}$ で $4.90\text{ N/mm}^2$ （ $50\text{ kgf/cm}^2$ ）以上のものである。

またさらに含フッ素ポリマーの層（Ａ）に他の接着性材料を混合することにより、耐熱性が低下し、高温に長期にわたって曝されると劣化し、接着力の耐久性を低下させる。

本発明の構造体において上記のような含フッ素ポリマーからなる層（Ａ）は基材（Ｂ）にバインダーなどの接着層を介さずに直接接着される。

含フッ素ポリマー以外の材料からなるバインダー層は

それ自体耐熱性が不十分であったり、耐熱を有するバインダーが見出されても、含フッ素重合体からなる層(A)とバインダー層との接着力、特に高温接着力が不十分であったりして、最終的に本発明の構造体のような、含フッ素ポリマーを基材に高温でも強固に、耐久性を良く接着できるものは得られない。

含フッ素ポリマーからなる層(A)と基材(B)とを高温でも接着力が良く直接接着させる手法としては、含フッ素ポリマー層(A)に用いる含フッ素ポリマーの分子構造内に、基材との接着に寄与する官能基を導入することが好ましい。

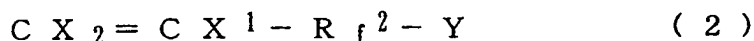
基材との接着に寄与する官能基としてはヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩、スルホン酸基もしくはスルホン酸塩、エポキシ基、シアノ基などが好ましく、これらの少なくとも1種以上を含フッ素ポリマーの分子末端または側鎖に含有するものが好ましい。なかでも、ヒドロキシル基が耐熱性も良好で、基材に直接強固に反射率も低下させないで接着させることが可能であり好ましい。

具体的には、官能基を有する含フッ素ポリマーが(a)前述のいずれかの官能基を有するエチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05~50モル%と(b)前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体50~99.95モル%とを共重合してなる含フッ素ポリマーであることが好ましい。

上記の官能基を有するエチレン性単量体(a)が前述のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体であることが、含フッ素ポリ

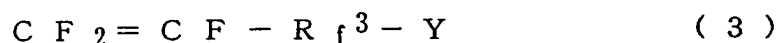
マーからなる層の耐熱性、低摩擦性、非粘着性、基材との接着性を低下させない点で好ましい。

この含フッ素ポリマー（官能基含有含フッ素エチレン性重合体）を構成する成分の1つである前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体（a）としては式（2）：

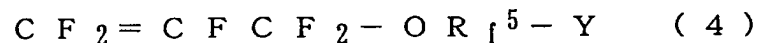


（式中、Yは $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸塩、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、スルホン酸塩、エポキシ基または $-\text{CN}$ 、Xおよび $\text{X}^1$ は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、 $\text{R}_f^2$ は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1～40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1～40のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表す）で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体であるのが好ましい。

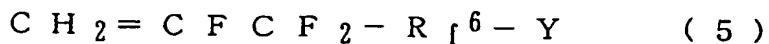
また、官能基含有含フッ素エチレン性単量体（a）の具体例としては、式（3）：



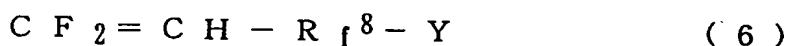
〔式中、Yは式（2）のYと同じ、 $\text{R}_f^3$ は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基または $\text{OR}_f^4$ （ $\text{R}_f^4$ は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基）を表わす〕、式（4）：



〔式中、Yは式（2）のYと同じ、 $\text{R}_f^5$ は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～39のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基を表わす〕、式（5）：



[式中、Yは式(2)のYと同じ、 $\text{R}_f^6$ は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基、または $\text{OR}_f^7$  ( $\text{R}_f^7$ は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～39のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基)を表わす]、または式(6)：

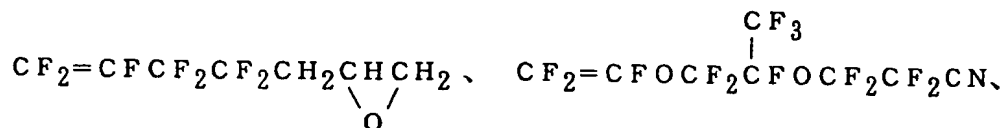
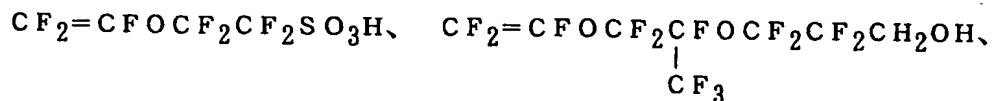


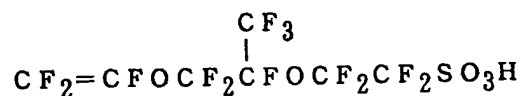
[式中、Yは式(2)のYと同じ、 $\text{R}_f^8$ は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基]で示されるものなどがあげられる。

式(3)～式(6)の官能基含有含フッ素エチレン性単量体が、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)との共重合性が比較的良好な点で、また、共重合して得られた重合体の耐熱性を著しく低下させない理由で好ましい。

これらのなかでも、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)との共重合性や、得られた重合体の耐熱性の面より式(3)、式(5)の化合物が好ましく、とくに式(5)の化合物が好ましい。

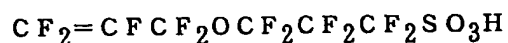
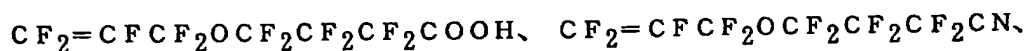
式(3)で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体として、さらに詳しくは





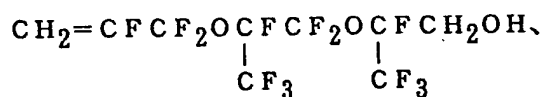
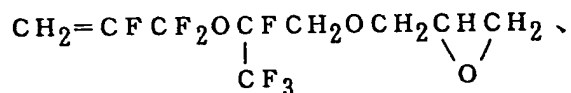
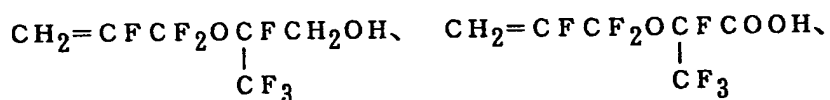
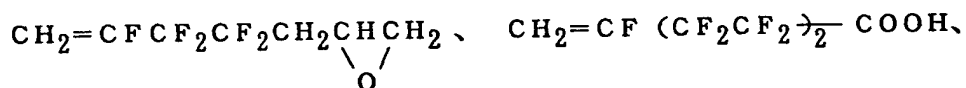
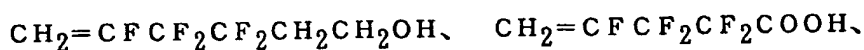
などが例示される。

式(4)で示される官能基含有含フッ素単量体としては、



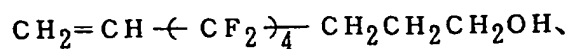
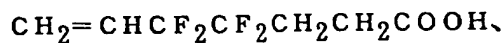
などが例示される。

式(5)で示される官能基含有含フッ素単量体としては、



などが例示される。

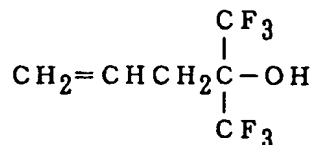
式(6)で示される官能基含有含フッ素単量体としては、



などが例示される。



その他



などもあげられる。

官能基含有含フッ素エチレン性重合体中の官能基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) の含有率は、重合体中の単量体の全量の 0.05 ~ 50 モル % である。構造体に用いられる基材表面、種類、形状、加工 (塗装) 方法、条件、目的や用途などの違いにより適宜選択されるが、好ましくは 0.05 ~ 20 モル %、特に好ましくは 0.1 ~ 10 モル % である。

単量体 (a) の含有率が低すぎると、基材の表面との接着性が充分得られにくく、温度変化や薬品の浸透などにより剥離などをおこしやすい。また、高すぎると耐熱性を低下させ、高温で焼成時または高温での使用時に、接着不良や着色、発泡、ピンホールなどが発生し、熱エネルギーの反射効率を低下させたり、含フッ素ポリマーからなる層の剥離や熱分解生成物の溶出などをおこしやすい。

官能基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) と共重合する前記官能基を含有しない含フッ素エチレン性単量体 (b) は公知の単量体より適宜選択することができ、耐熱性、低摩擦性、耐薬品性、非粘着性、防汚性を含フッ素ポリマーに与える。

具体的な含フッ素エチレン性単量体 (b) としては、テトラフルオロエチレン、式 (1) :  $\text{CF}_2=\text{CFR}_f$  [  $\text{R}_f$  は  $\text{CF}_3$  または  $\text{OR}_f^1$  (  $\text{R}_f^1$  は炭素数 1 ~ 5 のパーフ

ルオロアルキル基)を表わす]、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、フッ化ビニル、ヘキサフルオロイソブテン、



(式中、 $\text{X}^2$  は水素原子、塩素原子またはフッ素原子から選ばれる、 $n$  は 1 ～ 5 の整数) などがあげられる。

また、官能基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) と前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b) に加えて、耐熱性や、非粘着性を低下させない範囲でフッ素原子を有さないエチレン性単量体を共重合してもよい。この場合フッ素原子を有さないエチレン性単量体は、耐熱性を低下させないためにも炭素数 5 以下のエチレン性単量体から選ぶことが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテンなどがあげられる。

含フッ素単量体 (b) は、上記例示のなかから本発明の構造体に用いられる含フッ素ポリマーの耐熱性や融点に適合するように選択でき、特に (a) を除く単量体組成が前述の (I) P T F E、変性 P T F E; (II) P F A、F E P に代表されるパーフルオロ系共重合体; (III) E T F E などの組成になるように含フッ素単量体 (b) を選択して (a) と共重合することが好ましく、(I) ～ (III) それぞれの前述の含フッ素重合体の優れた性質に加え、基材への接着性 (高温下での) を付与することができる。

本発明の構造体に用いられる含フッ素ポリマーは、ポリマーを構成する単量体を従来からの重合方法で (共) 重合することによって得ることができる。その中でも主

としてラジカル共重合による方法が用いられる。すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機、無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込みモノマーの組成によって制御可能である。

本発明において、含フッ素ポリマーからなる層（A）を基材（B）と接着させて構造体を得るために、含フッ素ポリマー、好ましくは前述の接着性官能基を有する含フッ素ポリマーをあらかじめ塗料（または表面処理剤）、フィルム（またはシート）、チューブ、その他成形品の形態として、適用することが好ましい。

本発明において、前記含フッ素ポリマー（好ましくは官能基を有する含フッ素ポリマー）を基材に塗料の形態で適用する場合、水性分散液、有機溶剤分散液、粉末（造粒物も含む）、オルガノゾル、オルガノゾルの水性エマルジョンの形態をとり得る。これらのうち、環境および安全性の面から、水性分散液または粉末（粉体塗料）の形態で適用するのが好ましい。

本発明の構造体を得るために好ましく用いられる含フッ素塗料用水性分散液は、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体の粒子を水中に分散させてなるものである。含フッ素重合体に官能基を導入することによって水性分散液中の微粒子の分散安定性が向上し、貯蔵安定性のよ

い塗料が得られ、さらに塗布後の被膜のレベリング性および耐熱性、高温接着性が向上する。

また、官能基含有含フッ素エチレン性重合体としては、高温時の接着性に加えて摺動性、非粘着性、耐熱性、防汚性を有する点から官能基含有 P T F E ( I )、耐熱性、透明性、非粘着性を有する点から官能基含有 P F A または官能基含有 F E P ( II ) が好ましい。

前記水性分散液は 0 . 0 1 ~ 1 . 0  $\mu$  m の前記重合体の微粒子が、水中に、分散された形態の組成物であるのが好ましい。一般にその中に分散安定化のための界面活性剤が配合されていてもよい。また、水性分散液に摺動性や非粘着性、耐熱性、接着性を低下させない範囲で通常使用される顔料、界面活性剤、消泡剤、粘度調整剤、レベリング剤などの添加物を配合することができる。

含フッ素塗料用水性分散液は、種々の方法で製造することができる。具体的にはたとえば、

- ・懸濁重合法などで得られた官能基を有する含フッ素重合体の粉末を微粉碎し、それを水性分散媒中へ、界面活性剤によって均一に分散させる方法、
- ・乳化重合法により重合と同時に含フッ素水性分散液を製造し、必要に応じてさらに界面活性剤や添加剤を配合する方法

などがあげられるが、生産性や品質面（小粒径化や、均一粒径化）から、乳化重合法により直接水性分散液を製造する方法が好ましい。

水性分散液の重合体濃度は目標とする膜厚、塗料の濃度、粘度、塗布方法などにより異なるが、通常、約 5 ~ 7 0 重量 % の範囲内で選べばよい。

塗装方法は特に限定されず、ハケ塗り法、スプレー法、ロールコート法などで塗布後乾燥し、重合体の種類に応じ重合体の融点以上、分解温度以下の温度で焼成すればよい。

また塗膜の膜厚は用途、目的、基材などによって適宜選択すればよく、たとえば約 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

本発明の構造体を得るために好ましく用いられる粉体塗料は、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体の粉末からなるものである。

また、高温時の接着性に加えて摺動性、耐熱性、耐食性、耐薬品性、非粘着性を有する点から官能基含有PFAまたは官能基含有FEP(Ⅱ)が、非粘着性、加工性、透明性を有する点から官能基含有ETFE(Ⅲ)が好ましい。

含フッ素粉体塗料は粒径 $10 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ 、見かけ密度 $300 \sim 1200 \text{kg/m}^3$ ( $0.3 \sim 1.2 \text{g/cc}$ )の形状の粉末または粒状のものが好ましく用いられる。

この含フッ素粉体塗料には、接着性や摺動性、非粘着性、耐熱性などのフッ素樹脂の性能を著しく低下させない範囲で、たとえばカーボン粉末、酸化チタン、酸化コバルトなどの顔料、ガラス繊維、カーボン繊維などの粉末、マイカなどの補強剤、アミン系酸化防止剤、有機イオウ系化合物、有機スズ系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、金属石ケンなどの熱安定剤、レベリング剤、帯電防止剤などの添加剤を適宜配合できる。

含フッ素粉体塗料への前記添加剤の配合は、粉末状で

混合（乾式）してもよいし、スラリー状で混合（湿式）してもよいが、粉末の状態で行なうのが好ましい。混合用機器としては、たとえばサンドミル、V型ブレンダー、リボン型ブレンダーなどの通常の混合機および粉碎機を使用することができる。

含フッ素粉体塗料の塗装は、一般に静電吹付、流動層浸漬、回転ライニングなどの方法などにより行なったのち、重合体の種類に応じて重合体の融点以上、分解温度以下の温度での焼成により良好な塗膜を形成することができる。

一般に静電粉体塗装の場合、膜厚10～200 $\mu$ m、回転ライニングの場合、膜厚200～1000 $\mu$ mの塗膜が形成される。

本発明の構造体は、含フッ素ポリマー（A）をフィルムの形態で基材（B）に適用することによっても得られる。

本発明の構造体を得るための含フッ素ポリマーからなるフィルムは、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体を成形してなるフィルムであるのが好ましく、表面処理や一般の接着剤の使用を行なわなくとも、他の種々の基材と接着させることができ、それによって基材に含フッ素ポリマーの優れた特性を与え得る。

その結果、

- ①官能基含有含フッ素エチレン性重合体からなるフィルムは、ホットメルト型接着剤には必須のアプリケーターを必要とせず基材の上またはあいだに挟み込み熱圧着することにより接着でき、工程的にも有利である。
- ②また、基材の全面に均一な接着層を形成するため、接

着むらのない均一な接着強度が得られ、相溶性のないまたはわるい基材にも対応できる。

③さらに、種々の形状にカットして使用でき、作業ロスが少なく作業環境もよく、コスト的にも有利である。などの利点を有する。

前記官能基含有含フッ素重合体のなかから、用途、目的や部品形状、使用環境、あるいはフィルム製造工程、接着方法に応じて種々の含フッ素ポリマーからなるフィルムの製造が可能であるが、接着性フィルム自体が高温での接着力のほか摺動性、非粘着性、耐熱性、耐薬品性、機械特性などを有すること、熔融成形などに代表される効率的なフィルム成形が可能であり、良好な成形性を持ち、薄膜化や均一化が可能であること、また種々の熱圧着法により熔融し、種々の基材に強固に、きれいに接着させることができること、などの理由で、前記共重合体(Ⅱ)(官能基含有PFAまたは官能基含有FEP)または前記共重合体(Ⅲ)(官能基含有ETFE)が好ましい。また、官能基としては、耐熱性の点から特にヒドロキシル基が好ましい。

含フッ素重合体フィルムの厚さは、用途、目的、使用条件により選択され、特に限定されないが、5～3000 $\mu\text{m}$ のものが用いられ、好ましくは10～500 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは20～300 $\mu\text{m}$ である。

薄すぎるフィルムは、特殊な製造方法が必要であったり、接着操作を行なうときの取扱いが困難でしわや破損、外観不良が起こりやすく、また、機械的強度、耐薬品性、耐候性の点でも不十分となる場合がある。厚すぎるフィルムはコスト、接合して一体化するときの作業性の点で

不利となる。

官能基含有含フッ素重合体フィルム中に、高温での接着性やその他特性を損なわない範囲で適当な補強剤、充填材、安定剤、紫外線吸収剤、顔料その他適宜添加剤を含有せしめることも可能である。かかる添加剤によって、熱安定性、表面硬度、耐摩耗性、耐候性、帯電性、その他特性をさらに向上させることも可能である。

本発明における含フッ素重合体フィルムは、それに用いた重合体の種類や、目的となるフィルムの形状により、熱溶解法、押出法、切削法、溶剤キャストイング、粉体、水性または有機溶剤分散体を塗装したのち連続した皮膜とし、フィルムを得る方法など種々の製法により得ることができる。

たとえば、前述の官能基含有 P T F E からなる溶解成形が困難な重合体は、圧縮成形により一旦成形品とし切削などの機械加工を行ないシート状としたり、押出成形（ラム押出、ペースト押出と圧延加工など）などにより直接シート状に成形でき、また、官能基含有 P F A、F E P、E T F E などのように溶解成形可能な重合体においては、圧縮成形、押出成形などが採用され、特に生産性、品質面などの理由から溶解押出成形が好ましい方法である。

官能基含有含フッ素重合体フィルムの基材との接着は、加熱などによる熱活性化によって達成され、さらには融点以上の加熱による熱溶解接着が好ましい。代表的な接着方法として熱ロール法や、熱プレス法であり、その他、高周波加熱法、マイクロ法、真空圧着法（真空プレスなど）、空気圧法などがあり、基材の種類や形状やフィル



ムの状態と種類などによって適宜選択できる。

本発明の構造体を得るためには、塗料やフィルムの形態以外にチューブや、成形品の形態で含フッ素ポリマー（Ａ）を基材（Ｂ）に適用することもでき、目的とする構造体の形状に応じて選択される。

たとえば、構造体が円筒形の管状のものを目的とする場合、管状基材の内面または外面にチューブの形状に成形した含フッ素ポリマー（Ａ）を接着させることが好ましい。

チューブに用いられる含フッ素ポリマーの種類、成形方法、基材（Ｂ）への接着方法などは、前述のフィルムと同様なもの、方法が好ましく用いられる。

また、形状、厚さなどは、用途、目的によって適宜選択される。

本発明の構造体において含フッ素ポリマーからなる層（Ａ）中に、耐熱性を低下させない範囲で、また、接着力、高温での接着力を低下させない範囲で、充填材を添加してもよい。添加される充填材は、接着性を付与する目的のものではなく、層（Ａ）の耐摩耗性、機械的特性、熱変形性を改善するために添加される。

充填材としては、後述する（Ｃ）層に添加される充填材が好ましく添加される。

本発明の第２の構造体は、今まで述べてきた

（Ａ）含フッ素ポリマーからなり、実質上含フッ素ポリマー以外の接着性材料を含まない層

（Ｂ）基材

とが直接接着し、さらに高温時の接着力を有する構造体の（Ａ）層に

(C) 層として (A) と異なる材料からなる層を積層一体化させた 3 層からなる構造体である。

(C) 層は、目的、用途に応じて、金属系材料、ガラス系材料、無機系材料、樹脂系材料、その他あらゆるものから選択でき、本発明の構造体により、含フッ素ポリマー層 (A) を介して基材 (B) と層 (C) を高温時でも良好な接着力で保持することができ、層 (C) の表面機能を耐久性よく維持できる。

なかでも層 (C) に用いられる材料は、耐熱性が高く、非粘着性、低摩擦性、耐候性、耐薬品性、撥水性、低屈折率性など優れた特性を有する含フッ素ポリマーや、含フッ素ポリマー層 (A) と、同等レベル、あるいはそれ以上の耐熱性や耐摩耗性、機械的強度、表面硬度を有する合成樹脂から選ばれることが好ましく、それによって、構造体表面に、前述の優れた特性を耐熱性、耐久性よく付与することができる。

本発明の 3 層からなる構造体における層 (C) に好ましく用いられる含フッ素ポリマーは、前述の T F E 0 ~ 1 0 0 モル % と式 ( 1 ) 0 ~ 1 5 モル % からなる重合体である ( I ) P T F E、変性 P T F E、および ( II ) P F A、F E P のほか、( III ) E T F E などから選ばれるのが、前述の同様の理由により好ましく、用途、目的によって種々選択される。

また、層 (C) に好ましく用いられる合成樹脂は、ポリイミド、フェノール樹脂、C O P N A 樹脂などの熱硬化性樹脂、芳香族ポリエステル、P P S、P E E K、P E S、P A I、P E I、熱可塑性 P I などの耐熱性エンジニアリングプラスチックなどがあげられる。

これらの樹脂は、前述の同様の理由により好ましく、用途、目的によって種々選択される。

とくに、ポリイミド系の樹脂を用いた場合には、含フッ素ポリマー層（A）との高温時の接着力により、ポリイミド系樹脂のもつ機械的強度と含フッ素ポリマーのもつ非粘着性などの優れた特性を両立させることができる。

これらの合成樹脂は、前述の合成樹脂系基材と同様に目的に応じた充填材を含めたものなどを用いることができる。

なかでも、本発明の構造体を摺動用途として用いる場合、層（C）として前記（I）～（III）の含フッ素ポリマーを用いること、さらに含フッ素ポリマーからなる層（C）中に、含フッ素ポリマーの機械的特性、耐摩耗性、表面硬度、熱時硬度、熱安定性（熱変形）を向上させる目的で、効果的な無機あるいは有機の充填材を含めることが好ましい。

それによって構造体表面に優れた摺動性を付与でき、かつ、この構造体を用いて耐熱性、耐久性の優れた摺動部材とすることができる。

耐摩耗性などを改善させる目的で混合する充填材としては、ステンレス、鉄、ニッケル、鉛、銅、金、銀、アルミニウム、モリブデン、希土類コバルト、ボロン繊維に代表される金属類や金属繊維、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、活性炭、炭素中空球、コークスに代表される炭素類、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化スズ、酸化アンチモンなどに代表される酸化物類、

水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物類、

炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛などの炭酸塩類、

硫酸カルシウム、セッコウ繊維、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、 $\text{MOS}$ （繊維状の塩基性硫酸マグネシウム）などの硫酸塩類、

ガラス、ガラス中空球、ガラス繊維、ガラス粉末、ガラスビーズ、タルク、マイカ、カオリン、ケイ酸カルシウム、ウオラストナイト、ソノトライト、 $\text{PMF}$ （スラグ繊維の1種でアルミノケイ酸カルシウムと $\text{MgO}$ との混合物）などで代表されるケイ酸塩類、

ホウ酸アルミニウム、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸カルシウムなどのホウ酸塩類、

チタン酸カリウム、チタン酸バリウムなどのチタン酸塩、窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの窒化物類、

炭化ケイ素、炭化チタンなどの炭化物、

二硫化モリブデン、三硫化モリブデン、二硫化タングステン、硫化亜鉛、硫化カドミウムなどの硫化物類、

リン酸カルシウム、リン酸鉄などのリン酸塩類、

バリウムフェライト、カルシウムフェライト、ストロンチウムフェライトなどのフェライト類などがあげられる。

これら無機充填材の形状としては、繊維状、ウイスキー状、針状、粉末状、粒状、ビーズ状などがあげられる。

また有機充填材としては、含フッ素ポリマー以外のものから選ばれ、具体的には、アラミド繊維、ポリアリレート繊維、フェノール繊維などの有機繊維、ポリイミド、フェノール樹脂、 $\text{COPNA}$ 樹脂などの熱硬化性樹脂、

芳香族ポリエステル、PPS、PEEK、PES、PAI、PEIなどの耐熱性エンジニアリングプラスチックなどがあげられる。

その中でも、機械的特性（特に強度、弾性率）、寸法安定性と耐摩耗性の大幅な向上と、導電性などの機能を与え得るカーボン繊維類、絶縁性を維持し、機械的特性や寸法安定性や耐摩耗性の大幅な向上を可能とするガラス系充填材、フッ素樹脂の柔軟性やシール性を維持し、また成形品の表面平滑性を有し機械的強度、寸法安定性および耐摩耗性の改善を可能とするウイスキー類、充填材はそれ自体が自己潤滑性を有し、組成物や成形品に潤滑性を与え摩擦係数を低下させる機能を有する劈開性を有する無機充填材、充填材自体の硬度が低く、特に組成物を使って摺動部品として用いた場合、摺動面において相手材（軟質金属など）を傷つけにくい性質をもち、かつ成形品に機械的特性、寸法安定性、耐摩耗性を与え得る有機繊維類が好ましい。

前記ガラス系充填材のうちでも、より具体的には、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラス粉末、ガラス中空球などが例示され、機械的特性、耐摩耗性の向上の点で、ガラス繊維が特に好ましい。

ウイスキー類とは針状の単結晶物質であり、詳しくは断面積が $8 \times 10^{-5} \text{ in}^2$ 以下で、長さが断面の平均直径の10倍以上の単結晶を指し、多結晶連続繊維と区別される。

前記ウイスキー類は、具体的には炭化ケイ素ウイスキー、窒化ケイ素ウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、酸化亜鉛ウイスキー

一、塩基性硫酸マグネシウムウイスキー、グラファイトウイスキー、酸化マグネシウムウイスキー、ホウ酸マグネシウムウイスキー、ニホウ化チタンウイスキー、硫酸カルシウムウイスキーなどがあげられる。

本発明において、劈開性を有する充填材とは、自己潤滑性を有し、成形品に潤滑性を付与することができる充填材をいう。劈開性を有する充填材は、具体的には黒鉛、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、六方晶窒化ホウ素、タルク、雲母などの層状結晶物質であり、黒鉛、二硫化モリブデンなどが好ましい。

有機繊維としてはアラミド繊維、ポリアリレート繊維、フェノール繊維などがあげられるが、そのなかでもアラミド繊維が好ましい。

本発明の3層からなる構造体における層(C)における含フッ素ポリマーまたは耐熱性エンジニアリングプラスチック(C-1)と充填材(C-2)の混合比率は、充填材の種類、効果の度合い、目的や用途によって適宜選択できるが(C-1)30～99体積%、(C-2)1～70体積%であり、好ましくは(C-1)50～98体積%、(C-2)2～50体積%である。少なすぎる充填材量は耐摩耗性の改善に十分な効果は得られにくく、多すぎると、フッ素ポリマーでは低摩擦性、非粘着性などの優れた特性が発揮しにくくなったり、エンジニアプラスチックでは機械的物性が低下したりする。

層(C)が含フッ素ポリマーまたは充填材を混合した含フッ素ポリマーを用い、3層からなる構造体とするためには、基材(B)と層(C)の間に位置する層(A)の含フッ素ポリマーは、層(C)で用いた含フッ素ポリ

マーと同等の構造（モノマー構成）を有するポリマーに、前述と同様な基材（B）との接着性を付与できる官能基を導入したものが好ましい。

この組合せは層（A）に用いられる含フッ素ポリマーとその上に積層される層（C）の含フッ素ポリマーとの相溶性が良好なものであり、層（A）と基材（B）との接着性だけでなく、層（A）と（C）との層間接着強度も良好なものとなり得る。

基材（B）に含フッ素ポリマーからなる層（A）とさらに（A）以外の材料からなる層（C）を積層一体化し、本発明の3層からなる構造体を得る手法は、

i) 層（A）と基材（B）とからなる構造体をあらかじめ作製し、層（C）を層（A）表面に積層一体化する方法

ii) 層（A）と層（C）とをあらかじめ積層一体化し、層（A）側を接着層とし基材（B）に積層一体化する方法

iii) 基材（B）への層（A）の接着と層（A）と（C）の積層一体化を同時に行なう方法

などが採用できるが、通常前記 i)、ii) の方法で加工される。

i) の手法で3層からなる構造体を得るため層（C）で用いる含フッ素ポリマーまたは充填材を含む含フッ素ポリマーは、基材（B）に層（A）を接着させたのと同様に塗料やフィルム、チューブやその他の成形品の形態で適用され、積層一体化される。

ii) の手法で3層からなる構造体を得る場合、あらかじめ行なわれる層（A）と層（C）の積層一体化は、

- ・層（Ａ）で用いる含フッ素ポリマー、および層（Ｃ）で用いる含フッ素ポリマーを共にフィルムやチューブの形態とし、重ね合わせて熱活性化などにより積層一体化し積層フィルム、積層チューブなどの形態とする方法

- ・層（Ｃ）で用いる含フッ素ポリマーをフィルムやチューブその他成形品の形態とし、その表面に、層（Ａ）で用いる含フッ素ポリマーを塗料の形態で塗布し、焼成などにより積層フィルムや積層チューブその他積層成形体などの形態とする方法

- ・層（Ａ）で用いる含フッ素ポリマーをフィルム、チューブその他成形品の形態とし、その表面に層（Ｃ）で用いる含フッ素ポリマーを塗料の形態で塗布し、焼成などにより積層フィルム、積層チューブその他積層成形体とする方法

- ・層（Ａ）および層（Ｃ）で用いるそれぞれの含フッ素ポリマーのペレット・粉末を用い同時多層押出、同時多層ブローなどの同時多層成形法により一度に層（Ａ）、層（Ｃ）を積層一体化する方法

などによって達成でき、その後基材（Ｂ）と層（Ａ）側とを接触、加熱、加圧などにより３層からなる構造体とすることができる。

本発明の２層からなる構造体または３層からなる構造体、特に含フッ素ポリマーまたは充填材を含む含フッ素ポリマーが最表面に位置する構造体は、構造体全体の耐熱性、耐久性に加え、表面の低摩擦、耐摩耗性、耐熱性といった優れた特性により、摺動材料、摺動部材として効果的に利用できる。

摺動用途として特に好ましい構造体の具体例としては、



① 基材（Ｂ）：炭素鋼、ステンレスなどの鋼材、鋳鉄、銅、ニッケル、アルミニウム、鉛などの金属類から選ばれるもの、

層（Ａ）：官能基含有 P F A、官能基含有 F E P、官能基含有 P T F E から選ばれるものからなる層、

層（Ｃ）：カーボン繊維を 1 ～ 40 重量％混合した P T F E または P F A からなる層

からなる構造体であって、層（Ａ）が基材（Ｂ）と層（Ｃ）との接着層を形成することを特徴とする構造体が、特に耐摩耗性、耐荷重特性、曲げなどの後加工性に優れている点で好ましく、軸受、メカニカルシール、ベアリングパッドなどの用途、特に自動車用途に好ましい。

② 基材（Ｂ）：アルミニウム、炭素鋼、ステンレスなどの鋼材、鋳鉄、ニッケル、銅、鉛などの金属類から選ばれるもの、

層（Ａ）：官能基含有 P F A、官能基含有 F E P、官能基含有 P T F E から選ばれるものからなる層、

層（Ｃ）：ガラス繊維を 1 ～ 30 重量％混合した P T F E または P F A からなる層

からなる構造体であって層（Ａ）が基材（Ｂ）と層（Ｃ）の接着層を形成することを特徴とする構造体が、耐摩耗性に優れている点で好ましく、ベアリング、ガスケット、バルブディスクとして好ましく用いられる。

③ 基材（Ｂ）：アルミニウム、炭素鋼、ステンレスなどの鋼材、鋳鉄、ニッケル、銅、鉛などの金属類から選ばれるもの、

層（Ａ）：官能基含有 P F A、官能基含有 F E P、官能基含有 P T F E から選ばれるものからなる層、

層（Ｃ）：グラファイトを５～４０重量％混合したＰＴＦＥまたはＰＦＡからなる層からなる構造体であって、層（Ａ）が基材（Ｂ）と層（Ｃ）との接着層を形成することを特徴とする構造体が、初期摩耗、摩耗係数が小さく、耐コールドフロー性が良く、熱伝導性に優れている点で、またさらに耐薬品性に優れている点で好ましい。

④ 基材（Ｂ）：アルミニウム、炭素鋼、ステンレスなどの鋼材、鋼板、メッキ鋼板類、鋳鉄、ニッケル、銅、鉛などの金属類から選ばれるもの、

層（Ａ）：官能基含有ＰＦＡ、官能基含有ＦＥＰ、官能基含有ＰＴＦＥから選ばれるものからなる層、

層（Ｃ）：ブロンズを１０～８０重量％混合したＰＴＦＥまたはＰＦＡからなる層からなる構造体であって、層（Ａ）が基材（Ｂ）と層（Ｃ）との接着層を形成することを特徴とする構造体が、高硬度で、圧縮強さ、熱伝導性に優れている点で好ましく、橋梁支承、ゲート軸受などの建造物用途などに適している。

⑤ 基材（Ｂ）：アルミニウム、炭素鋼、ステンレスなどの鋼材、鋳鉄、ニッケル、銅、鉛などの金属類から選ばれるもの、

層（Ａ）：官能基含有ＰＦＡ、官能基含有ＦＥＰ、官能基含有ＰＴＦＥから選ばれるものからなる層、

層（Ｃ）：芳香族ポリエステル類（特に高融点または非溶融性の全芳香族ポリエステル類）を１～４０重量％混合したＰＴＦＥまたはＰＦＡからなる層からなる構造体であって、層（Ａ）が基材（Ｂ）と層（Ｃ）

との接着層を形成することを特徴とする構造体が、相手材を傷つけにくく、軟質金属が相手材であっても傷つけにくい点で好ましく、軟質金属向け軸受に適している。

⑥ 基材（B）：アルミニウム、炭素鋼、ステンレスなどの鋼材、鋳鉄、ニッケル、銅、鉛などの金属類から選ばれるもの、

層（A）：官能基含有 P F A、官能基含有 F E P、官能基含有 P T F E から選ばれるものからなる層、

層（C）：ガラス繊維 5 ～ 30 重量%、グラファイト 1 ～ 10 重量%を混合した P T F E または P F A からなる層

からなる構造体であって、層（A）が基材（B）と層（C）との接着層を形成することを特徴とする構造体が、耐摩耗性に加え耐コールドフロー性が優れている点で好ましく、ピストンリングなどに好ましく用いられる。

⑦ 基材（B）：アルミニウム、炭素鋼、ステンレスなどの鋼材、鋳鉄、ニッケル、銅、鉛などの金属類から選ばれるもの、

層（A）：官能基含有 P F A、官能基含有 F E P、官能基含有 P T F E から選ばれるものからなる層、

層（C）：ガラス繊維 5 ～ 30 重量%、二硫化モリブデン 1 ～ 10 重量%を混合した P T F E または P F A からなる層

からなる構造体であって、層（A）が基材（B）と層（C）との接着層を形成することを特徴とする構造体が、耐摩耗性、耐コールドフロー性に優れ、加えて引張強度、伸びが大きく、電気絶縁性が良好である点で好ましく、特にテーパーライナー方式の軸受などに適している。

従来、フッ素樹脂のみ、またはフッ素樹脂と充填材からなる組成物単体を成形してなるものは、機械的特性、クリープ性、耐摩耗性などが不十分であったが、これら①～⑦の構造体からなる摺動材料は、機械的強度などを改善でき、大型の摺動部品などにも適応できる点で好ましい。また、金属などの基材表面に摺動性を付与したい場合にも、用途や目的、相手材などに応じて、①～⑦などに例示した構造体が容易に得ることができる点で好ましい。

さらに本発明の構造体は、基材（B）と含フッ素ポリマーからなる層（A）との接着力が高温においても良好であるため、高温で使用する用途・部位、高温に発熱する用途・部位の摺動材料として特に好ましく用いられる。

たとえば、自動車エンジン用またはエンジン周辺の軸受として好ましい。具体的には、自動車エンジン用ピストンピンブシュ、自動車エンジン用半割メタル、パワーステアリング用ポンプブシュ、ラックアンドピニオンステアリングブシュ、ターボチャージャー用スラストベアリング、ターボチャージャー用フローティングベアリング、ストラット型ショックアブソーバーブシュ、スターターブシュ、ロッカーアームローラーピン、ロッカーアームブシュ、ピストンボスブシュなどの部品類に好ましく利用でき、耐熱性、耐久性がよく、各部材に優れた摺動性を付与できる。

その他、高温で使用される、船舶用軸受、航空機用軸受、車両用軸受、高速回転機用軸受などにも同様に好ましく用いられる。

またさらに本発明の構造体を摺動用途に用いることの

できる前記以外の好適な機器や器具、部材、部品およびそれらの部分を以下に具体的に分野別に列挙するが、これらのみに限られるものではない。

#### [ 1 ] O A 関連機器

O A 関連機器は紙送りの高速化が進み、摺動性を必要とする部品も多い。以下、それらの代表例をあげるが、これらのみに限られるものではない。

##### ① 分離爪および定着軸受け（表面）

基材（B）：耐熱性樹脂（たとえばポリフェニレンサルファイド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリオキシメチレン（POM）またはポリエーテルエーテルケトン（PEEK）など）からなるもの

含フッ素ポリマー（A）：官能基含有PTFE、官能基含有PFA、FEP

適用形態：塗料

本発明の構造体を用いると、トナーによる汚れを防止できるほか、耐摩耗性、紙送り性に優れ、ロールを傷付けにくい分離爪および低摩擦性、耐摩耗性、耐熱性に優れた定着軸受けを得ることができ、官能基含有含フッ素重合体が接着性に優れることからプライマー層を必要とせず製造加工性にも優れる。

##### ② 排紙コロおよび排紙ガイド

基材（B）：樹脂（たとえばポリフェニレンサルファイド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、POMまたはPEEKなど）からなるもの

含フッ素ポリマー（A）：官能基含有PTFEまたは官能基含有PFAもしくはFEP

適用形態：塗料

本発明の構造体を用いると、トナーによる汚れを防止できるほか、耐摩耗性に優れる排紙コロおよび排紙ガイドを得ることができ、官能基含有含フッ素重合体が接着性に優れるためにプライマー層を必要とせず製造加工性にも優れる。

### ③ 定着ベルト

基材（Ｂ）：樹脂（たとえばポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、P E E K、P E S など）からなるもの

含フッ素ポリマー（Ａ）：官能基含有 P T F E または官能基含有 P F A、F E P

適用形態：塗料、フィルム

本発明の構造体を用いると、トナーによる汚れを防止できるほか、耐熱性、耐久性に優れる定着ベルトを得ることができ、官能基含有含フッ素重合体が接着性に優れるためにプライマー層を必要とせず製造加工性にも優れる。

## 〔２〕家電製品

家電製品についても耐摩耗性などを含む摺動性が要求される部位（部品）などがある。以下、各家電製品について、摺動性に加えて奏される効果に触れつつ例示する。したがって本発明はこれら部品および家電製品にも関する。

### ① アイロン

適用箇所：加熱面

基材（Ｂ）：S U S、鋼板

含フッ素ポリマー（Ａ）：官能基含有 P T F E、官能基含有 P F A

適用形態：塗料、フィルム

これらにおいては、本発明の構造体のもつ耐熱性、加工性、意匠性を特に効果的に利用することができる。

### [ 3 ] 住宅設備機器

住宅設備機器についても、使用時の取扱い易さなどの要請により、耐摩耗性、低摩擦性を含む摺動性が要求される部位（部品）などがある。以下、それら住宅設備機器およびその部位について、摺動性に加えて奏される効果に触れつつ例示する。したがって本発明はこれら住宅設備機器およびその部位（部品）にも関する。

#### ① エスカレーター

適用箇所：スカート部の表面（巻き込み防止）

基材（B）：S U S、鋼板

含フッ素ポリマー（A）：官能基含有 P T F E、官能基含有 P F A、F E P

適用形態：塗料、フィルム

これらにおいては、本発明の構造体のもつ加工性、意匠性、耐候性を特に効果的に利用することができる。

### [ 4 ] 自動車

自動車用のエンジン、ギアなど耐熱、耐薬品性を必要とする部位（部品）が数多くある。

#### ① ロータリーエンジン

適用箇所：内壁

基材（B）：アルミニウム、鋼板

含フッ素ポリマー（A）：官能基含有 P T F E、官能基含有 P F A、F E P

適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の構造体のもつ加工性、耐

熱性、非粘着性、防汚性を特に効果的に利用することができる。

② ピストン、ピストンリング

適用箇所：表面

基材（B）：アルミニウム、鋼板

含フッ素ポリマー（A）：官能基含有 P T F E、官能基含有 P F A、F E P

適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の構造体のもつ加工性、耐熱性を特に効果的に利用することができる。

③ スロットルシャフト

適用箇所：表面

基材（B）：アルミニウム、鉄系金属

含フッ素ポリマー（A）：官能基含有 P T F E、官能基含有 P F A、F E P

適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の構造体のもつ加工性、耐熱性を特に効果的に利用することができる。

その他ステアリング、ヒンジピン、各種ギア、ブレーキシュー、ベアリングリテーナーなどの表面に塗料などの形態で塗布し摺動性を付与できる。

〔 5 〕 土木、建築、建材

ビルや橋梁などの大型建造物の支柱、基盤などの可動支承の用途に、特に高荷重で低速度の移動に対する摺動性が求められる用途に利用が可能である。

① 道路の高架橋、橋梁などの基礎部分

適応箇所：ベアリングパッド

基材（B）：鉄



含フッ素ポリマー（Ａ）：官能基含有 P T F E、官能基含有 P F A、F E P

適用形態：塗料、フィルム

金属との構造体とすることで特に高荷重の耐久性に優れ、低摩擦性、耐摩耗性をより効果的に利用できる。

## ② 住居、ビルの免振用途

適応箇所：基礎、支柱の案内（ガイド）部分

基材（Ｂ）：鉄、ステンレス

含フッ素ポリマー（Ａ）：官能基含有 P T F E、官能基含有 P F A、F E P

適用形態：塗料、フィルム

高荷重、低速度の移動（震動）に対する摺動性、耐久性に優れ、地震や強風などに対する免振対策として、より効果的に利用できる。

## ③ プラントなどの配管類のサポート

適応箇所：配管を固定するサポートの配管との接触面

基材（Ｂ）：鉄、ステンレス類

含フッ素ポリマー（Ａ）：官能基含有 P T F E、官能基含有 P F A、F E P

適用形態：塗料、フィルム

金属などの配管の固定に用い、気温や流通物の温度変化にともなう配管自体の膨張、収縮に追随できる点で好ましく利用できる。

## 〔 6 〕 その他

### ① ボルトナット

適用箇所：表面

基材（Ｂ）：鉄

含フッ素ポリマー（Ａ）：官能基含有 P T F E、官能

基含有 P F A、F E P

適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の構造体のもつ加工性、防錆性、耐薬品性、低トルク施工性を特に効果的に利用することができる。

② ハサミ、ノコギリ、包丁などの刃物

適用箇所：刃表面

基材（B）：鉄

含フッ素ポリマー（A）：官能基含有 P T F E、官能基含有 P F A、F E P

適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の構造体のもつ非粘着性、防汚性、加工性、低荷重での切断性を特に効果的に利用することができる。

③ ポンプ部品

適用箇所：プランジャー内面・表面、ギア表面

基材（B）：アルミニウム、鉄

含フッ素ポリマー（A）：官能基含有 P T F E、官能基含有 P F A、F E P

適用形態：塗料、フィルム

これらにおいては、本発明の構造体のもつ耐薬品性、加工性、耐摩耗性を特に効果的に利用することができる。

④ エアコン部品（カーエアコン、ルームエアコンなど）

適用箇所：ピストンリング

基材（B）：アルミニウム、鉄

含フッ素ポリマー（A）：官能基含有 P T F E、官能基含有 P F A、F E P

適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の構造体のもつ加工性、耐薬品性などを特に効果的に利用することができる。

その他、自動販売機部品、カメラ部品、医薬機器部品（胃カメラ部品など）、時計部品、農機具部品、機械工業用無給油軸受類などに用いることができる。

#### ⑤ モーター部品

適用箇所：コイル

基材（B）：銅

含フッ素ポリマー（A）：官能基含有 P T F E、官能基含有 P F A、F E P

適用形態：フィルム

これらにおいては、本発明の構造体のもつ、低摩擦性、電気絶縁性に優れたコイルを得ることができ、振動などによる破損を防ぎ、官能基含有フッ素重合体が接着性に優れることからコイル巻付け時の芯線の露出を防ぎ、製造加工性にも優れる。

#### ⑥ 電線、ケーブル、フラットケーブル

適用箇所：電線

基材（B）：ポリイミド

含フッ素ポリマー（A）：官能基含有 P T F E、官能基含有 P F A、官能基含有 F E P

適用形態：フィルム、塗料

本発明の構造体のもつ優れた電気絶縁性と、ポリイミドや銅類への優れた接着性を利用し特に耐熱性を必要とする、航空機用の耐熱電線や耐熱ケーブルなどに利用可能である。また、モーター類のマグネットワイヤーやプレナムケーブル、大型コンピュータの内部配線にも利用可能である。

⑦その他本発明の構造体は優れた耐熱接着性を利用して、面状発熱体、酸素センサー、燃料電池、コンデンサー、エレクトレットなどの一部に利用できる。

さらに（Ｃ）層として、ポリイミドなどの耐熱性エンジニアリングプラスチックでラミネートしてもよい。

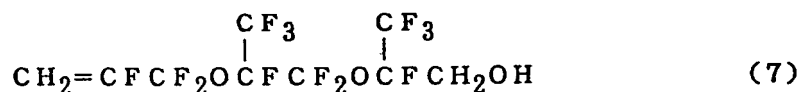
以下、本発明を製造例、実施例などに基づいて説明するが、本発明はかかる製造例、実施例のみに限定されるものではない。

#### 製造例 1

（ヒドロキシル基を有する P F A の合成）

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 6 リットルのガラスライニング製オートクレープに純水 1 5 0 0 m l を入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、1, 2 - ジクロロ - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタン（R - 1 1 4）1 5 0 0 g を仕込んだ。

ついで、パーフルオロ（1, 1, 9, 9 - テトラハイドロ - 2, 5 - ビストリフルオロメチル - 3, 6 - ジオキサー - 8 - ノネノール）（式（7））の



5 . 0 g 、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（P P V E）1 3 0 g 、メタノール 1 8 0 g を窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を 3 5 ℃ に保った。

攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレンガス（T F E）を内圧が 0 . 7 8 M P a （ 8 . 0 k g f / c m <sup>2</sup> G ）となるように圧入した。ついで、ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネートの 5 0 % メタノール溶液 0 .

5 g を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、0.74 MPa (7.5 kgf/cm<sup>2</sup>G) まで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで0.78 MPa (8.0 kgf/cm<sup>2</sup>) まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが約60 g消費されるごとに、前記のヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体（前記式（7）で示される化合物）の2.5 gを計9回（計22.5 g）圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが約600 g消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーおよびR-114を放出した。

得られた共重合体を水洗、メタノール洗浄を行なったのち、真空乾燥することにより710 gの白色固体を得た。得られた共重合体の組成は<sup>19</sup>F-NMR分析、IR分析によりTFE/PPVE/（式（7）で示されるヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体）=97.0/2.0/1.0モル%であった。また、赤外スペクトルは3620~3400 cm<sup>-1</sup>に-OHの特性吸収が観測された。DSC分析によりT<sub>m</sub>=305℃、DTGA分析により1%熱分解温度T<sub>d</sub>=375℃であった。高化式フローテスターを用いて直径2 mm、長さ8 mmのノズルを用い、372℃で予熱5分間、荷重0.69 N/mm<sup>2</sup> (7 kgf/cm<sup>2</sup>) でメルトフローレートを測定したところ32 g/10 minであった。

## 製造例 2

（ヒドロキシル基を有するPFAの押出によるフィルム

の作製)

製造例 1 で得た白色固体から 2 軸押出機 (東洋精機 (株) 製ラボプラストミル) を用いて 350 ~ 370℃ で押出しを行ないペレットを作製した。そのペレットを用い、単軸押出機にて 360 ~ 380℃、ロール温度 120℃ で押出しを行ない、巾 40 cm、厚さ 100 ~ 110 μm のフィルムを得た。また、厚さ 50 ~ 55 μm のフィルムを前記と同様にして得た。

#### 実施例 1

(ヒドロキシル基を有する PFA フィルム (A) の高温での引張強度)

製造例 2 で得た厚さ 100 ~ 110 μm のヒドロキシル基を有する PFA フィルムを各温度において下記の方法にて引張試験を行なった。結果を表 1 に示す。

#### (1) 引張試験

オリエンテック (株) 製テンシロン万能試験機により ASTM D638 に従い、クロスヘッドスピード 0.1 m/min (100 mm/min) で測定した。

表 1

	実施例 1
サンプル	ヒドロキシル基含有 PFA フィルム
引張強度	
25℃	33.0MPa (337kgf/cm <sup>2</sup> )
50℃	28.7MPa (293kgf/cm <sup>2</sup> )
100℃	21.5MPa (219kgf/cm <sup>2</sup> )
150℃	15.2MPa (155kgf/cm <sup>2</sup> )
200℃	9.6MPa (98kgf/cm <sup>2</sup> )

## 実施例 2

(ヒドロキシル基含有 P F A フィルム (A) と金属 (B) との高温での接着性試験)

J I S K 6 8 5 0 接着剤の引張り剪断接着強さ試験方法に従い、試験片の作製、剪断接着強度の測定を行なった。

### ① 基材の前処理

1 0 0 (長さ d) × 2 5 (幅 b) × 1 . 5 m m (厚さ e) の炭素鋼 S 4 5 C の接着部分 (1 2 . 5 m m × 2 5 m m) をエメリー砂 # 8 0 と # 1 0 0 (5 0 / 5 0 重量%) を用いてふき付け圧 0 . 9 8 M P a (1 0 k g f / c m<sup>2</sup> G) でサンドブラスト処理を行ない、R z 1 0 ~ 2 0 μ m の表面粗度に粗面化処理を行なった。

### ② 試験片の作製

図 1 に引張剪断試験用の試験片の概略斜視図を示す。

図 1 に示すように、製造例 2 で得たヒドロキシル基含有 P F A フィルム 1 (長さ a が 1 2 . 5 m m、幅 b が 2 5 m m、厚さ c が 1 0 0 μ m) を接着剤層として基材の炭素鋼 (S 4 5 C) 2 間にはさみ、スペーサーで段差を調整し 3 5 0 ℃ に設定したプレス機にセットし、予熱 (2 0 分間) したのち 2 . 4 5 M P a (2 5 k g / c m<sup>2</sup>) で 1 分間加圧して構造体 ① を得た。また、製造例 2 で得た 5 0 μ m 厚のフィルム (長さ と 幅 は 前 記 フィルム と 同 じ) を用い、プレス温度を 3 2 0 ℃ に設定し、1 分間加圧後冷却する際、3 0 0 ℃ まで下げるのに 3 0 分間かけて徐冷するようにした以外は前記と同様にして構造体 ② を得た。

### ③ 接着強度

J I S K 6 8 5 0 に従い各温度での剪断接着強さを測定した。結果を表 2 に示す。

表 2

	構造体①	構造体②
含フッ素ポリマー層 (A)	官能基含有含 フッ素ポリマー	官能基含有含 フッ素ポリマー
基材 (B)	炭素鋼	炭素鋼
接着強度		
25 °C	7.5N/mm <sup>2</sup> (76.4kgf/cm <sup>2</sup> )	15.0N/mm <sup>2</sup> (152.9kgf/cm <sup>2</sup> )
50 °C	8.5N/mm <sup>2</sup> (86.3kgf/cm <sup>2</sup> )	—
100 °C	4.8N/mm <sup>2</sup> (49.0kgf/cm <sup>2</sup> )	13.6N/mm <sup>2</sup> (138.4kgf/cm <sup>2</sup> )
150 °C	4.0N/mm <sup>2</sup> (40.5kgf/cm <sup>2</sup> )	10.2N/mm <sup>2</sup> (104.2kgf/cm <sup>2</sup> )
200 °C	2.5N/mm <sup>2</sup> (25.0kgf/cm <sup>2</sup> )	8.0N/mm <sup>2</sup> (82.1kgf/cm <sup>2</sup> )

### 実施例 3

(ヒドロキシル基含有 P F A ラミネート板の接着耐熱性)

#### (1) ラミネート板の作成

前処理としてアセトンで脱脂した後、サンドブラスト処理を行なった純アルミニウム板を基材として用いた。製造例 2 で得たヒドロキシル基を有する P F A フィルム (厚さ 1 0 0 μ m) と官能基を含まない P F A フィルム (ダイキン工業 (株) 製ネオフロン P F A フィルム A F - 0 1 0 0) (厚さ 1 0 0 μ m) および離型用のポリイミドフィルム (デュポン製カプトン 2 0 0 - H) を基



材と同じサイズに切断した。

図 2 にラミネート試験板の概略断面図を示す。図 2 に示すように 2 枚のアルミニウム板（一方は基材）3 のあいだに上記のヒドロキシル基含有 P F A フィルム 1、官能基を含まない P F A フィルム 4、ポリイミドフィルム 5 をはさみ、350℃に設定したプレス機にセットし、予熱（20 分間）したのち、4.9 MPa（50 kgf/cm<sup>2</sup>）で 1 分間加圧した。冷却後ポリイミドフィルム 5 に接するアルミニウム板 3 およびポリイミドフィルム 5 を取り除き、（A）ヒドロキシル基含有 P F A フィルム 1 を接着層とした、（B）アルミニウム板 3 と（C）P F A フィルム 4 との 3 層積層体が得られた。図 3 に得られた 3 層積層体の概略断面図を示す。

## （2）接着強度

図 4 に、上記（1）において得た含フッ素ポリマー層（A）、（C）を有するアルミニウム板 3 の概略斜視図を示す。図 4 に示すように前記（1）で得た複合層 6 に幅 f（10 mm）の間隔でカッターで基材に完全に達するまで切れ目を入れ、各短冊状の層 6 の一方の端をめくり、接着強度測定用の測定具を得た。図 5 に得られた接着強度測定用の測定具の概略斜視図を示す。

図 5 に示すように、アルミニウム板 3 に対して複合層 6 を 90 度の角度で引っ張り、剥離強度を測定した。測定は、テンシロン万能試験機（実施例 1 と同じもの）を用い、室温下、クロスヘッドスピード 0.05 m/min（50 mm/min）で測定し、面積法による平均剥離荷重を接着強度の値とした。結果を表 3 に示す。

## （3）接着耐熱性の測定

上記(1)と同様の方法で別途、ラミネート板を作成し300℃に設定した熱風乾燥器に入れ、200時間後および500時間後に塗装板をとり出し、室温に冷却後、それぞれについて、上記(2)と同様の方法で測定具の作製および接着強度の測定を行なった。結果を表3に示す。

#### 実施例4～5

(ヒドロキシル基含有PFAラミネート板の接着耐熱性)

アルミニウム板にかえて、アルミニウム板と同様な前処理を行なったSUS430鋼板(実施例4)、脱脂処理のみを行なったガルバニウム鋼板(実施例5)のそれぞれを用いた以外は実施例3と同様にしてラミネート板の作製および接着強度、接着耐熱性の測定を行なった。結果を表3に示す。

#### 比較例1

(表面処理フッ素樹脂フィルムを用いたラミネート板の接着耐熱性)

##### (1) フッ素樹脂フィルムの表面処理

官能基を含まないPFAフィルム(ダイキン工業(株)製ネオフロンPFAフィルム AF-0100)(厚さ100 $\mu$ m)の片面を以下の様にしてテトラエッチA((株)潤工社)で表面処理を行なった。PFAフィルムの片面(接着面)をアセトンでふき、乾燥後、その面にテトラエッチAの液を塗布し、約20秒間テトラエッチA溶液をフィルム上に保持し、メタノールおよび純水で洗浄を行ない乾燥させた。また、JIS K-6768記載のフィルムの濡れ試験方法に基づき0.04N/m(40dyn/cm)の標準液を用い処理面の濡れ性を確認したところ、一様に濡れており、充分処理されていること

が確認できた。また、処理面の対水接着角は61度（処理前は110度）であった。

#### （2）ラミネート板の作製

実施例3と同様な前処理を行なったアルミニウム板に2液混合型の耐熱性エポキシ接着剤（（株）コニシ製ハイテンプHT-100L）を塗布した。上記（1）で表面処理したPFAフィルムを基材と同じサイズに切断し、その処理面側を基材の接着剤層に重ねて密着させ、120℃で1時間加熱後、180℃で20時間焼成し、硬化接着させた。

#### （3）接着強度の測定

実施例3で得たラミネート板にかえて、上記（2）で得たラミネート板を用いて、実施例3（2）と同様にし、幅10mm間隔で切れ目を入れ、各短冊状のフィルムの一方の端をPFAフィルムと接着剤層との界面でめくり、接着強度測定用の測定具を作製した。接着強度の測定は、実施例3（2）と同様にし、めくったフィルムを基材に対して90°の角度で引っ張り測定した。結果を表3に示す。

#### （4）接着耐熱性の測定

上記（2）のラミネート板を別途作製し、それを用いて実施例3（3）と同様にし、測定を行なった。結果を表3に示す。

#### 比較例2～3

（表面処理フッ素樹脂フィルムを用いたラミネート板の接着耐熱性）

アルミニウム板にかえて、アルミニウム板と同様な前処理を行なったSUS430鋼板（比較例2）、脱脂処

理のみを行なったガルバニウム鋼板（比較例 3）のそれぞれを用いた以外は、比較例 1 と同様にしてフッ素樹脂フィルムの表面処理、ラミネート板の作製および接着強度、接着耐熱性の測定を行なった。結果を表 3 に示す。

#### 比較例 4

（表面処理フィルムを用いたラミネート板の接着耐熱性）

##### （1）フッ素樹脂フィルムの表面処理

比較例 1（1）に記載のテトラエッチで表面処理した P F A フィルムにかえて、表面処理 F E P フィルム（ダイキン工業（株）製ネオフロン F E P フィルム N F - 0 1 0 0 B 1、片面処理品）（厚さ 1 0 0  $\mu$  m）を用いた。

##### （2）ラミネート板の作製

テトラエッチで表面処理した P F A フィルムにかえて、上記（1）の表面処理 F E P フィルムを用いた以外は比較例 1（2）と同様にして、前処理したアルミニウム板にエポキシ接着剤の塗布、表面処理フィルムのラミネートを行なった。

##### （3）接着強度の測定

比較例 1（2）で得たテトラエッチ処理した P F A を用いたラミネート板にかえて、上記（2）で得たラミネート板を用いた以外は比較例 1 と同様にして測定具の作製および接着強度の測定を行なった。

##### （4）接着耐熱性の測定

上記（2）のラミネート板を別途作製し、それを用いて実施例 3（3）と同様にして測定を行なった。結果を表 3 に示す。

#### 比較例 5 ～ 6

（表面処理フッ素樹脂フィルムを用いたラミネート板の

接着耐熱性)

アルミニウム板にかえて、アルミニウム板と同様の前処理を行なった SUS 430 鋼板 (比較例 5)、脱脂処理のみを行なったガルバニウム鋼板 (比較例 6) のそれぞれを用いた以外は比較例 4 と同様にして、ラミネート板の作製および接着強度、接着耐熱性の測定を行なった。結果を表 3 に示す。

表 3

積層体の構成	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
	外 観	透明被膜	透明被膜	茶褐色	茶褐色	茶褐色	茶褐色	茶褐色	茶褐色
基 材	7ルミニウム	SUS430	ガルバニウム 鋼板	7ルミニウム	SUS430	ガルバニウム 鋼板	7ルミニウム	SUS430	ガルバニウム 鋼板
表 面 層	OH基を有さ1) PFA7μm ないPFA7μm	OH基を有さ1) PFA7μm ないPFA7μm	OH基を有さ1) PFA7μm ないPFA7μm	フトラエフ表面 処理PFA7μm	フトラエフ表面 処理PFA7μm	フトラエフ表面 処理PFA7μm	表面処理4) FEP7μm	表面処理4) FEP7μm	表面処理4) FEP7μm
接 着 層	OH含有2) PFA7μm	OH含有2) PFA7μm	OH含有2) PFA7μm	耐熱性3) 1) エポキシ接着剤	耐熱性3) 1) エポキシ接着剤	耐熱性3) 1) エポキシ接着剤	耐熱性3) 1) エポキシ接着剤	耐熱性3) 1) エポキシ接着剤	耐熱性3) 1) エポキシ接着剤
被膜の膜厚(μm)	180~220	170~200	200~230	150~190	160~190	170~190	130~160	160~180	160~180
初期接着強度 N/mm (kgf/cm)	2.1 (2.1)	2.5 (2.5)	2.2 (2.2)	1.6 (1.6)	1.0 (1.0)	1.6 (1.6)	1.5 (1.5)	1.5 (1.5)	1.5 (1.5)
300℃200時間後の 接着強度 N/mm (kgf/cm)	2.0以上 (7μm破断) (2.0以上)	2.2 (2.2)	2.0以上 (7μm破断) (2.0以上)	自然剥離 (基材側で 剥離)	自然剥離 (基材側で 剥離)	自然剥離 (基材側で 剥離)	自然剥離 (基材側で 剥離)	自然剥離 (基材側で 剥離)	自然剥離 (基材側で 剥離)
300℃500時間後の 接着強度 N/mm (kgf/cm)	2.0以上 (7μm破断) (2.0以上)	1.6以上 (7μm破断) (1.6以上)	2.0以上 (7μm破断) (2.0以上)	自然剥離 (基材側で 剥離)	自然剥離 (基材側で 剥離)	自然剥離 (基材側で 剥離)	自然剥離 (基材側で 剥離)	自然剥離 (基材側で 剥離)	自然剥離 (基材側で 剥離)

1) ダイキン工業(株)製ネオフロンPFAフィルムAF-0100

2) 製造例2で得たフィルム

3) (株)コニシ製ハイテンプHT-100L

4) ダイキン工業(株)製ネオフロンFEPフィルムNF-0100B1

## 製造例 3

(P F A とカーボン繊維のブレンド)

P F A (ダイキン工業 (株) 製ネオフロン P F A A P - 2 0 1) と、カーボン繊維 (呉羽化学工業 (株) 製のクレカチョップ M - 2 0 7 S) を 8 0 : 2 0 (重量比) で、ロッキングミキサーを用いて均一にブレンドしたのち、2 軸押出機 (東洋精機 (株) 製ラボプラストミル) にて 3 5 0 ~ 3 7 0 °C で混練、押出しを行ないペレットを作製した。

## 製造例 4

(P F A とホウ酸アルミニウムウイスキーとのブレンド)

P F A (ダイキン工業 (株) 製ネオフロン P F A A P - 2 0 1) とホウ酸アルミニウムウイスキー (四国化成工業 (株) 製アルボレックス Y) とを 9 2 : 8 (重量比) で、ロッキングミキサーを用いて均一にブレンドしたのち、2 軸押出機 (東洋精機 (株) 製ラボプラストミル) にて 3 5 0 ~ 3 7 0 °C で混練・押出しを行ないペレットを作製した。

## 製造例 5

(カーボン繊維入り P F A フィルムの作製)

製造例 3 で得たカーボン繊維を含む P F A ペレットを 1 0 0 m m φ の金型に入れ 3 5 0 °C に設定したプレス機にセットし予熱を 3 0 分行なったのち、6 . 9 M P a ( 7 0 k g f / c m <sup>2</sup> ) で 1 分間圧縮成形を行ない、厚さ 0 . 5 m m のカーボン繊維入り P F A フィルムを得た。

## 製造例 6

(ホウ酸アルミニウムウイスキー入り P F A フィルムの作製)

製造例 3 で得たペレットにかえて製造例 4 で得たホウ酸アルミニウムウイスキーを含む P F A ペレットを用いたほかは製造例 5 と同様にして圧縮成形を行ない、厚さ 0.5 mm のホウ酸アルミニウムウイスキー入り P F A フィルムを得た。

#### 実施例 6

(カーボン繊維入り P F A フィルムのアルミニウム板へのラミネート)

金属板として長さ 150 mm、幅 70 mm、厚さ 0.5 mm の脱脂した純アルミニウム板を用いて以下のようにしてラミネート試験板を作製した。図 6 に得られたラミネート試験板の概略断面図を示す。

図 6 に示すように、2 枚のアルミニウム板 3 のあいだに製造例 2 で得られたヒドロキシル基を有する P F A フィルム 1、製造例 5 で得たカーボン繊維入り P F A フィルム 7、ポリイミドフィルム 5 およびヒドロキシル基を有する P F A フィルム 1 と同じ層の一部分にスペーサー (0.1 mm 厚のアルミニウム箔) 8 をはさみ、350℃ に設定したプレス機にセットし、予熱 (20 分間) したのち、4.9 MPa (50 kgf/cm<sup>2</sup>) で 1 分間加圧した。冷却後、ポリイミドフィルム 5 に接するアルミニウム板 3 およびポリイミドフィルム 5、スペーサー 8 を取り除いて、構造体を得た。図 7 に得られた構造体の概略断面図を示す。

ついで図 8 に T 型剥離試験に供する前記積層体の概略断面図を示す。図 8 に示す方向で、充填材 (カーボン繊維) 入り P F A フィルム 7 とアルミニウム板 3 を J I S K 6854-1977 の方法に基づき室温でテンシロン



万能試験機（オリエンテック（株）製）を用いて引っ張り、T型剥離試験（クロスヘッドスピード0.05 m/min（50 mm/min））を行なったところ、面積法による平均剥離荷重で1.9 N/mm（4.8 kgf/25 mm）の接着力を示した。

#### 実施例 7

（ホウ酸アルミニウムウイスキー入りPFAフィルムのアルミニウム板へのラミネート）

製造例 5 で得たカーボン繊維入りPFAフィルムにかえて、製造例 6 で得たホウ酸アルミニウムウイスキー入りPFAフィルムを用いたほかは、実施例 6 と同様にして、ホウ酸アルミニウムウイスキー入りPFAとアルミニウム板との構造体を得た。実施例 6 と同様にしてホウ酸アルミニウムウイスキー入りPFA層とアルミニウム板との接着強度の測定をT型剥離試験法により行なったところ、面積法による平均剥離荷重で1.8 N/mm（4.6 kgf/25 mm）の接着力を示した。

#### 実施例 8

（摺動性試験）

実施例 6 で得たカーボン繊維入りPFAフィルムをアルミニウム板に積層した複合材を用い、以下の方法で摺動性試験を行なった。

（スラスト式摩擦摩耗試験）

##### ① 試験サンプルおよび相手材の調整

相手材としてアルミダイカスト（ADC 12）を用いた。実施例 6 で得たカーボン繊維入りPFAフィルムをアルミニウム板に積層した構造体のカーボン繊維入りPFAのフィルム表面、および相手材の接触表面を研磨

機にて研磨し、表面荒さで  $R a 0.5 \mu m$  以下、 $R m a x 5 m m$  以下にした。

## ② 摩擦摩耗試験

オリエンテック（株）製、鈴木松原式摩擦摩耗試験機を使用し、空气中、室温雰囲気、速度  $60 m/min$ 、荷重  $0.49 MPa$  ( $5.0 kgf/cm^2$ ) で試験を行ない摩擦係数を測定した。結果を表 4 に示す。

### 実施例 9

実施例 6 で得たカーボン繊維入り PFA フィルムをアルミニウム板に積層した構造体にかえて、実施例 7 で得たホウ酸アルミニウムウイスキー入り PFA フィルムをアルミニウム板に積層した構造体を用いた以外は実施例 8 と同様にして、摺動性試験を行なった。摩擦係数の結果を表 4 に示す。

表 4

	実施例 8	実施例 9
摩擦係数	0.15	0.17

### 実施例 10

（充填材入り PTFE ラミネート板の接着性）

#### （1）ラミネート板の作製

$150 \times 70 \times 5 mm$  のサイズの脱脂のみを行なったアルミニウム板を基材として用いた。該基材を用いて官能基を含まない PFA フィルムにかえてグラファイト 15 重量 % を混合した PTFE（ダイキン工業（株）製ポリフロン TFE モールディングパウダー MG-2030）を厚さ  $0.5 mm$  のシート状に成形したものをを用いた以

外は、実施例 3 と同様にして官能基を有する P F A フィルム（製造例 2 で得たもの）を接着層とした充填材入り P T F E とアルミニウム板との 3 層構造体を作製した。

#### （ 2 ） 接 着 強 度

充填材入り P T F E 層をめくり、実施例 3 （ 2 ） と同様に幅 1 0 m m のシートを基材に対して 9 0 ° の角度で引張り測定した結果を表 5 に示す。

#### 実施例 1 1 ～ 1 3

##### （ 充 填 材 入 り P T F E ラ ミ ネ ー ト 板 の 接 着 性 ）

グラファイトを混合した P T F E シートにかえて、ガラス繊維 1 5 %、二硫化モリブデン 5 % を混合した P T F E （ダイキン工業（株）製ポリフロン T F E モールディングパウダー M G 1 4 3 1）を厚さ 0 . 5 m m のシート状に成形したもの（実施例 1 1）、ブロンズ 3 0 %、カーボン繊維 1 0 % を混合した P T F E を厚さ 0 . 5 m m のシート状に成形したもの（実施例 1 2）、芳香族ポリエステル樹脂（住友化学工業（株）製スミカスーパー） 2 0 % を混合した P T F E を厚さ 0 . 5 m m のシート状に成形したもの（実施例 1 3）を用いた以外は、実施例 1 0 と同様にアルミニウムのラミネート板の作製および接着強度の測定を行なった。結果を表 5 に示す。

#### 実施例 1 4

##### （ 充 填 材 入 り P T F E ラ ミ ネ ー ト 板 の 接 着 性 ）

アルミニウム板にかえて 1 5 0 × 7 0 × 2 . 5 m m のサイズの脱脂した S U S 3 0 4 板を基材として用いた以外は、実施例 1 0 と同様にして官能基を有する P F A を接着層としたグラファイト入り P T F E と S U S 板との構造体を作製し、接着強度を測定した。結果を表 5 に示

す。

#### 実施例 15 ~ 17

(充填材入り P T F E ラミネート板の接着性)

グラファイトを混合した P T F E シートにかえて、ガラス繊維 15 %、二硫化モリブデン 5 % を混合した P T F E (ダイキン工業 (株) 製ポリフロン T F E モールディングパウダー M G 1 4 3 1) を厚さ 0.5 mm のシート状に成形したもの (実施例 15)、ブロンズ 30 %、カーボン繊維 10 % を混合した P T F E を厚さ 0.5 mm のシート状に成形したもの (実施例 16)、芳香族ポリエステル樹脂 (住友化学工業 (株) 製スミカスーパー) 20 % を混合した P T F E を厚さ 0.5 mm のシート状に成形したもの (実施例 17) を用いた以外は、実施例 14 と同様に S U S 3 0 4 のラミネート板を作製し、接着強度の測定を行なった。結果を表 5 に示す。

#### 比較例 7

接着層として用いた官能基を有する P F A フィルムを用いないこと以外は実施例 10 と同様な操作を行ない、グラファイト 15 % を混合した P T F E シート (実施例 10 と同じもの) とアルミニウム板との構造体を作製し、接着強度を測定した。結果を表 5 に示す。

#### 比較例 8 ~ 10

グラファイト 15 % を混合した P T F E シートにかえて、実施例 11 で用いたガラス繊維 15 %、二硫化モリブデン 5 % を混合した P T F E シート (比較例 8)、実施例 12 で用いたブロンズ 30 %、カーボン繊維 10 % を混合した P T F E シート (比較例 9)、実施例 13 で用いた芳香族ポリエステル樹脂 20 % を混合した P T F

Eシート（比較例10）をそれぞれ用いた以外は、比較例7と同様にして充填材入りPTFEとアルミニウム板との構造体を作製し、接着強度を測定した。結果を表5に示す。

#### 比較例11

接着層として用いた官能基を有するPFAフィルムを用いないこと以外は実施例14と同様な操作を行ない、グラファイト15%を混合したPTFEシート（実施例14と同じもの）とSUS板との構造体を作製し、接着強度を測定した。結果を表5に示す。

#### 比較例12～14

グラファイト15%を混合したPTFEシートにかえて、実施例15で用いたガラス繊維15%、二硫化モリブデン5%を混合したPTFEシート（比較例12）、実施例16で用いたブロンズ30%、カーボン繊維10%を混合したPTFEシート（比較例13）、実施例17で用いた芳香族ポリエステル樹脂20%を混合したPTFEシート（比較例14）をそれぞれ用いた以外は、比較例11と同様にして充填材入りPTFEとSUS板との構造体を作製し、接着強度を測定した。結果を表5に示す。

表 5

	基材	表面層	接着層	接着性
実施例 10	アルミニウム	グラファイト入り PTFE	OH 含有 PFA <sup>1)</sup>	2.3N/mm (2.3kgf/cm)
比較例 7	アルミニウム	グラファイト入り PTFE	—	接着せず
実施例 11	アルミニウム	ガラス繊維および二硫化モリブデン入り PTFE	OH 含有 PFA	2.7N/mm (2.8kgf/cm)
比較例 8	アルミニウム	ガラス繊維および二硫化モリブデン入り PTFE	—	接着せず
実施例 12	アルミニウム	ブロンズおよびカーボン繊維入り PTFE	OH 含有 PFA	2.9N/mm (3.0kgf/cm)
比較例 9	アルミニウム	ブロンズおよびカーボン繊維入り PTFE	—	接着せず
実施例 13	アルミニウム	芳香族ポリエステル入り PTFE	OH 含有 PFA	3.5N/mm (3.6kgf/cm)
比較例 10	アルミニウム	芳香族ポリエステル入り PTFE	—	接着せず
実施例 14	SUS304	グラファイト入り PTFE	OH 含有 PFA	2.0N/mm (2.0kgf/cm)
比較例 11	SUS304	グラファイト入り PTFE	—	接着せず
実施例 15	SUS304	ガラス繊維および二硫化モリブデン入り PTFE	OH 含有 PFA	2.5N/mm (2.6kgf/cm)
比較例 12	SUS304	ガラス繊維および二硫化モリブデン入り PTFE	—	接着せず
実施例 16	SUS304	ブロンズおよびカーボン繊維入り PTFE	OH 含有 PFA	2.6N/mm (2.7kgf/cm)
比較例 13	SUS304	ブロンズおよびカーボン繊維入り PTFE	—	接着せず
実施例 17	SUS304	芳香族ポリエステル入り PTFE	OH 含有 PFA	3.2N/mm (3.3kgf/cm)
比較例 14	SUS304	芳香族ポリエステル入り PTFE	—	接着せず

1) 製造例 2 で得たフィルム

## 実施例 18

(変性 P T F E ラミネート板の接着性)

(1) ラミネート板の作製

100×25×1.5 mm の炭素鋼 S 4 5 C を基材として用いた。図 1 に符号 1 で示すヒドロキシル基含有 P F A フィルム (A) の単体にかえて、ヒドロキシル基含有 P F A フィルム (厚さ 50 μm) (A)、変性 P T F E (C) (パーフルオロプロピルビニルエーテルを 0.1 mol % 共重合したテトラフルオロエチレン重合体) を実施例 10 と同様に厚さ 0.5 mm のシート状に成形したもの、ヒドロキシル基含有 P F A (厚さ 50 μm) (A) の 3 層としてはさんだ以外は実施例 2 の厚さ 100 μm の P F A フィルムを用いた作製方法と同様にして構造体を得た。

(2) 接着強度

J I S K 6 8 5 0 にしたがって 25℃ と 150℃ での剪断接着強さを測定した。結果を表 6 に示す。

## 実施例 19 ~ 20

(充填材入り変性 P T F E ラミネート板の接着性)

変性 P T F E シートにかえて、芳香族ポリエステル樹脂 (住友化学工業 (株) 製 スミカスーパー) 15 重量%、グラファイト 5 重量% を混合した変性 P T F E を厚さ 0.5 mm のシート状に成形したもの (実施例 19)、ブロンズ 30%、カーボン繊維 10% を混合した変性 P T F E を厚さ 0.5 mm のシート状に成形したもの (実施例 20) を用いた以外は、実施例 18 と同様に S 4 5 C のラミネート板を作製し、接着強度の測定を行なった。結果を表 6 に示す。

### 比較例 1 5

(表面処理変性 P T F E シートを用いたラミネート板の接着性)

#### (1) 変性 P T F E シートの表面処理

変性 P T F E (パーフルオロプロピルビニルエーテルを 0.1 mol % 共重合したテトラフルオロエチレン重合体) を厚さ 0.5 mm のシート状に成形したもの(長さ a が 12.5 mm、幅 b が 25 mm) を約 8 秒間テトラエッチ A 溶液中に保持した以外は比較例 1 と同様にして表面処理変性 P T F E シートを得た。

#### (2) ラミネート板の作製

実施例 2 と同様な前処理を行なった炭素鋼 S 4 5 C 板に 2 液混合型の耐熱性エポキシ接着剤((株)コニシ製ハイテンプ H T - 1 0 0 L) を塗布した。上記(1)で表面処理した変性 P T F E シートを基材の接着材層に重ねて密着させ、120℃で1時間加熱後、180℃で20時間焼成し、硬化接着させた。

#### (3) 接着強度の測定

実施例 1 8 と同様にして剪断接着強さを測定した。結果を表 6 に示す。

### 比較例 1 6 ~ 1 7

(表面処理充填材入り変性 P T F E を用いたラミネート板の接着性)

表面処理変性 P T F E シートにかえて、芳香族ポリエステル樹脂(住友化学工業(株)製スミカスーパー)15%、グラファイト5%を混合した変性 P T F E シートを表面処理したもの(比較例 1 6)、ブロンズ30%、カーボン繊維10%を混合した変性 P T F E シートを表



面処理したもの（比較例 17）を用いた以外は比較例 15と同様に S45C のラミネート板を作製し、接着強度の測定を行なった。結果を表 6 に示す。

#### 実施例 21～24

（エンジニアリングプラスチックラミネート板の接着性）

変性 PTFE シートにかえて、ポリイミドフィルム（鐘淵化学工業（株）製アピカル 50AH、厚さ 50  $\mu$ m）（実施例 21）、PEEK フィルム（住友ベークライト（株）製 FS-1100C、厚さ 50  $\mu$ m）（実施例 22）、PES フィルム（住友ベークライト（株）製 FS-5300、厚さ 50  $\mu$ m）（実施例 23）、PPS フィルム（東レ（株）製トレリナ、厚さ 50  $\mu$ m）（実施例 24）を用い、プレス温度を 320℃に設定した以外は実施例 18と同様に S45C のラミネート板を作製し、接着強度の測定を行なった。結果を表 6 に示す。

#### 実施例 25

（PI ラミネート板の接着性）

（1）ラミネート板の作製

100×50×1mm サイズの脱脂のみを行なった。SUS304 板を基材として用いた。該基材を用いて PI フィルム（デュポン製カプトン 200-H、厚さ 50  $\mu$ m）を用い、プレス温度を 320℃に設定した以外は実施例 3と同様にして官能基を有する PFA フィルム（製造例 2 で得たもの）を接着層とした。PI フィルムと SUS 板との 3 層構造体を作製した。

（2）接着強度

PI フィルムをめくり、実施例 3（2）と同様に幅 10mm のシートを基材に対して 90°の角度で引っ張り、

測定した結果を表 7 に示す。

#### 実施例 26

(P I ラミネート板の接着性)

S U S 3 0 4 板にかえて 1 0 0 × 5 0 × 0 . 5 m m のサイズの脱脂したチタン板を基板として用いた以外は実施例 25 と同様にラミネートの作製および接着強度の測定を行なった。結果を表 7 に示す。

#### 比較例 18

接着層として官能基を含まない P F A フィルム (ダイキン工業 (株) 製、ネオフロン P F A A P - 2 0 1 をフィルム化) を用いた以外は実施例 25 と同様にしてラミネート板を作製し接着強度の測定を行なった。結果を表 7 に示す。

#### 比較例 19

接着層として官能基を含まない P F A フィルム (ダイキン工業 (株) 製、ネオフロン P F A A P - 2 0 1 をフィルム化) を用いた以外は実施例 26 と同様にしてラミネート板を作製し接着強度の測定を行なった。結果を表 7 に示す。

表 6

実施例				比較例				実施例													
18				19		20		15		16		17		21		22		23		24	
基材	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	S45L	
	変性 PTFE <sup>3)</sup>	エノール 15% グラファイト 5% 変性 PTFE <sup>3)</sup>	ブロンズ 30% カーボン 繊維10% 変性 PTFE <sup>3)</sup>	テトラエッチ 表面処理 変性 PTFE <sup>3)</sup>	テトラエッチ 表面処理 変性 PTFE <sup>3)</sup>	テトラエッチ 表面処理 スミクスパー グラファイト 変性 PTFE <sup>3)</sup>	テトラエッチ 表面処理 ブロンズ カーボン 変性 PTFE <sup>3)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>
中間層																					
接着層	OH含有 PFAファイ ル <sup>1)</sup>	OH含有P FAファイ ル <sup>1)</sup>	OH含有P FAファイ ル <sup>1)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	耐熱性 エポキシ 接着剤 <sup>2)</sup>	
接着強度																					
25℃	12.2N/mm <sup>2</sup> (124kgf/cm <sup>2</sup> )	11.7N/mm <sup>2</sup> (119kgf/cm <sup>2</sup> )	12.3N/mm <sup>2</sup> (126kgf/cm <sup>2</sup> )	8.8N/mm <sup>2</sup> (90kgf/cm <sup>2</sup> )	8.2N/mm <sup>2</sup> (84kgf/cm <sup>2</sup> )	9.1N/mm <sup>2</sup> (93kgf/cm <sup>2</sup> )	12.8N/mm <sup>2</sup> (131kgf/cm <sup>2</sup> )	10.4N/mm <sup>2</sup> (106kgf/cm <sup>2</sup> )	11.3N/mm <sup>2</sup> (115kgf/cm <sup>2</sup> )	13.4N/mm <sup>2</sup> (137kgf/cm <sup>2</sup> )											
150℃	5.8N/mm <sup>2</sup> (59kgf/cm <sup>2</sup> )	5.1N/mm <sup>2</sup> (52kgf/cm <sup>2</sup> )	5.4N/mm <sup>2</sup> (55kgf/cm <sup>2</sup> )	4.2N/mm <sup>2</sup> (43kgf/cm <sup>2</sup> )	4.0N/mm <sup>2</sup> (41kgf/cm <sup>2</sup> )	4.3N/mm <sup>2</sup> (44kgf/cm <sup>2</sup> )	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

- 1) 製造例 2 で得たフィルム  
 2) (株) コニシ製ハイテンブHT-100L  
 3) パーフルオロエチレン重合体を0.1mol%共重合した溶融加工できない  
 テトラフルオロエチレン重合体
- : 未測定

表 7

	実施例 25	比較例 18	実施例 26	比較例 19
基 材	SUS304	SUS304	チタン	チタン
表 面 層	PIフィルム	PIフィルム	PIフィルム	PIフィルム
接 着 層	OH含有 PFAフィルム	PFAフィルム	OH含有 PFAフィルム	PFAフィルム
接 着 強 度 N / m m (kgf / cm)	1.3 (1.3)	0.4 (0.4)	1.4 (1.4)	0.2 (0.2)

産業上の利用可能性

本発明によれば、複雑な工程を必要とすることなく、基材への接着性、特に高温時の接着性に優れた含フッ素重合体からなる材料を基材に適用してなる構造体を得ることができる。また、本発明によれば、さらに耐熱性、防汚性、非粘着性、撥水撥油性、汚れ除去性、耐薬品性、防錆性、抗菌性、耐エネルギー線性および低摩擦性などに優れた構造体を得ることができ、OA関連機器、自動車、家電、化学工業などの分野で好適に用いることができる。

## 請求の範囲

1. (A) 含フッ素ポリマーからなり、実質上含フッ素ポリマー以外の接着性材料を含まない層、および (B) 基材からなり、(A) と (B) とがバインダーを介さずに直接接着した構造体であって、その構造体における含フッ素ポリマーからなる層 (A) と基材 (B) との  $150^{\circ}\text{C}$  での剪断接着強度が  $0.98\text{ N/mm}^2$  ( $10\text{ kgf/cm}^2$ ) 以上であることを特徴とする構造体。
2. 含フッ素ポリマーからなる層 (A) と基材 (B) との  $200^{\circ}\text{C}$  での剪断接着強度が  $0.98\text{ N/mm}^2$  ( $10\text{ kgf/cm}^2$ ) 以上である請求の範囲第 1 項記載の構造体。
3. 含フッ素ポリマーからなる層 (A) と基材 (B) との  $150^{\circ}\text{C}$  での剪断接着強度が  $1.96\text{ N/mm}^2$  ( $20\text{ kgf/cm}^2$ ) 以上である請求の範囲第 1 項記載の構造体。
4. (A) の含フッ素ポリマーが含フッ素エチレン性重合体から選ばれるものである請求の範囲第 1 項、第 2 項または第 3 項記載の構造体。
5. (A) の含フッ素ポリマーの  $1\%$  重量減分解耐熱温度が  $300^{\circ}\text{C}$  以上、結晶融点が  $250^{\circ}\text{C}$  以上である請求の範囲第 4 項記載の構造体。
6. (A) の含フッ素ポリマーの結晶融点が  $300^{\circ}\text{C}$  以上である請求の範囲第 5 項記載の構造体。
7. (B) の基材が金属製基材である請求の範囲第 1 項～第 6 項のいずれかに記載の構造体。

8. (B)の基材が合成樹脂系基材である請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の構造体。
9. 請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の構造体において含フッ素ポリマーからなる層(A)に(A)と異なる層(C)を積層一体化してなる構造体。
10. (C)が含フッ素ポリマーである請求の範囲第9項記載の構造体。
11. (C)がポリイミド、フェノール樹脂、COPNA樹脂からなる群より選ばれる熱硬化性樹脂、または芳香族ポリエステル、PPS、PEEK、PES、PAI、PEI、熱可塑性PIからなる群より選ばれる耐熱性エンジニアリングプラスチックである請求の範囲第9項記載の構造体。
12. (C)がポリイミドである請求の範囲第9項記載の構造体。
13. (C)が含フッ素ポリマーまたは熱硬化性樹脂、耐熱性エンジニアリングプラスチック30～99体積%と無機充填材または有機充填材から選ばれる充填材1～70体積%からなる組成物である請求の範囲第9項記載の構造体。
14. (C)の充填材が、炭素繊維、ガラス繊維、グラファイト、ブロンズ、二硫化モリブデン、ホウ酸アルミニウムウイスキー、芳香族ポリエステル類から選ばれる1種以上である請求の範囲第13項記載の構造体。
15. 含フッ素ポリマー層からなる層(A)と異なる層(C)のポリマー成分の1%重量減分解耐熱温度が300℃以上、結晶融点が250℃以上である請求の範囲第9項～第14項のいずれかに記載の構造体。

16. 含フッ素ポリマー層からなる層(A)と異なる層(C)のポリマー成分の結晶融点が300℃以上である請求の範囲第15項記載の構造体。
17. (C)の含フッ素ポリマーがテトラフルオロエチレン85～100モル%と式(1)：
- $$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f \quad (1)$$
- (式中、 $\text{R}_f$ は $\text{CF}_3$ または $\text{OR}_f^1$ ( $\text{R}_f^1$ は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基))0～15モル%とからなる重合体から選ばれるものである請求の範囲第10項または第13項記載の構造体。
18. (C)の含フッ素ポリマーがパーフルオロアルキルビニルエーテル0.001～1.0モル%共重合した溶融成形加工できない変性テトラフルオロエチレン重合体である請求の範囲第17項記載の構造体。
19. 請求の範囲第1項～第18項のいずれかの構造体を用いてなる摺動材。
20. 請求の範囲第19項記載の摺動材を加工してなる軸受。

FIG. 1

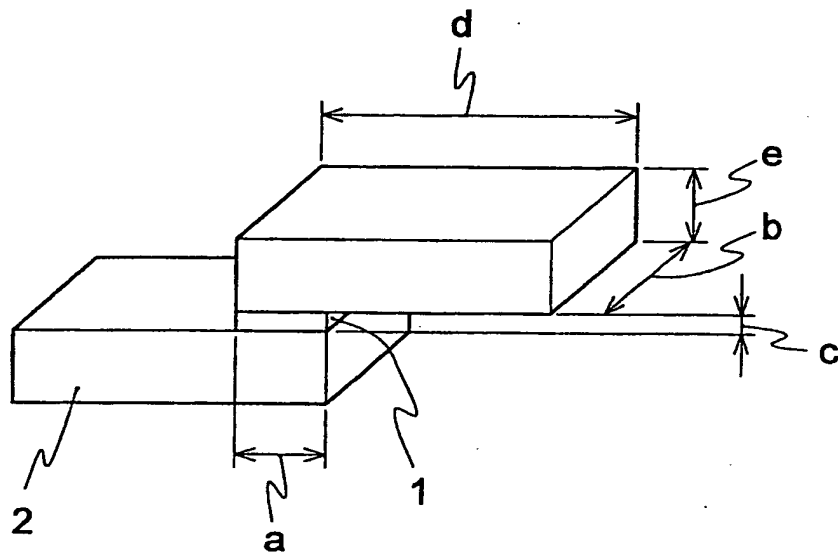




FIG. 2

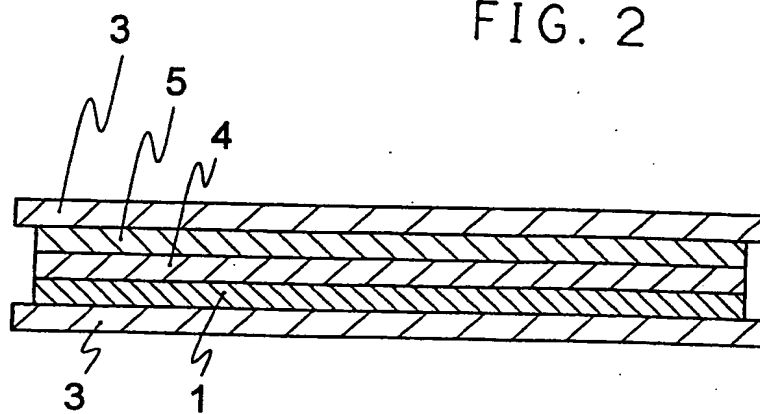


FIG. 3

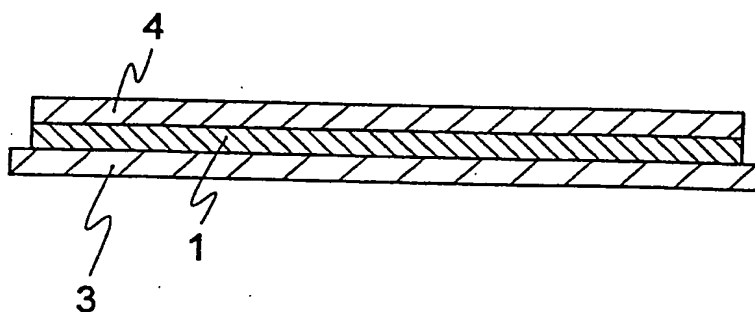


FIG. 4

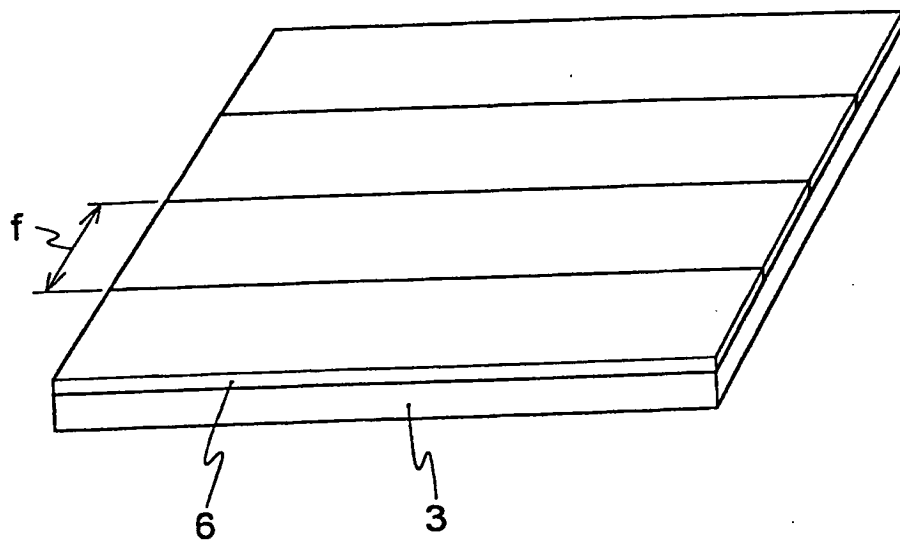


FIG. 5

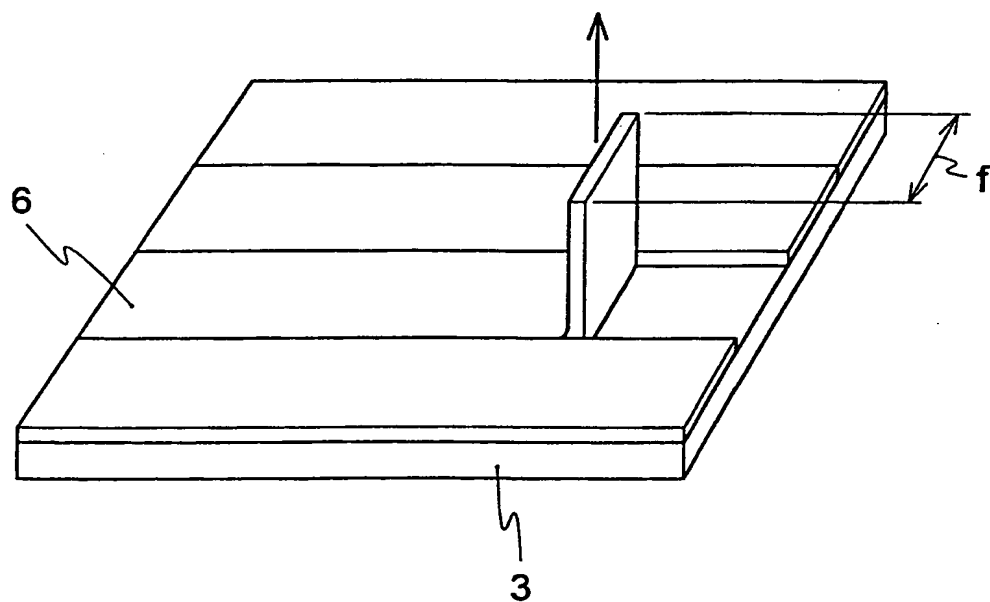


FIG. 6

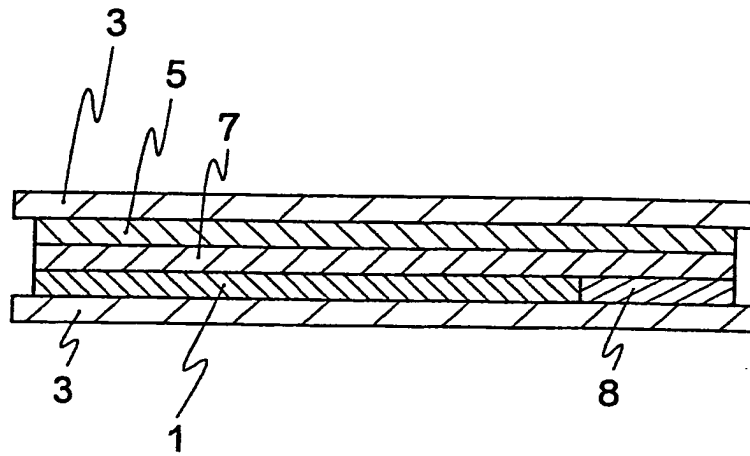


FIG. 7

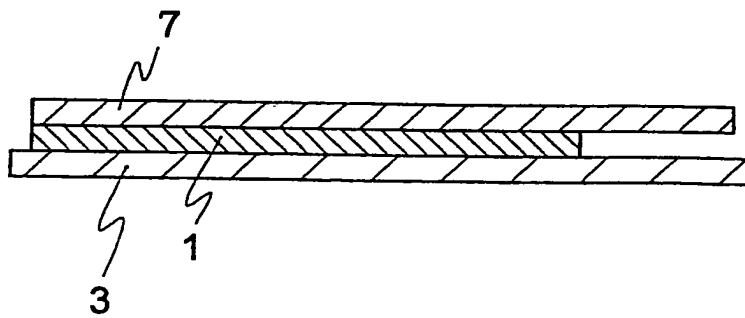
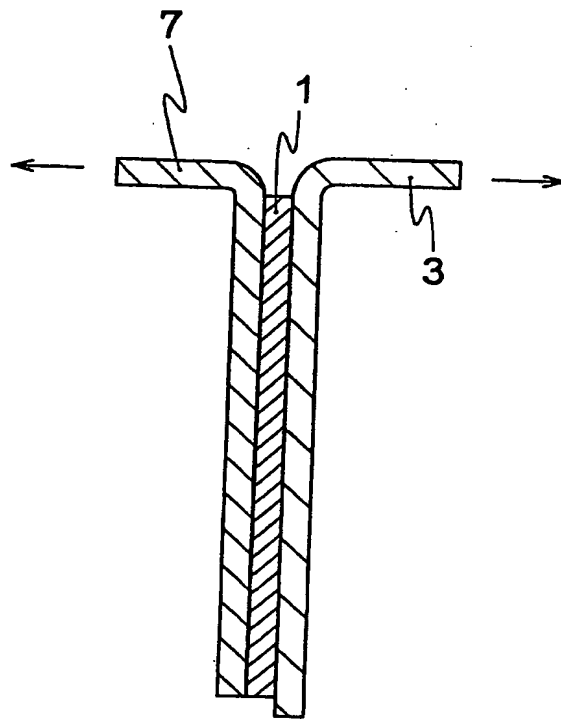


FIG. 8



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06377

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B27/30, F16C33/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B27/30, F16C33/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 98/50229, A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.), 12 November, 1998 (12.11.98) (Family: none)	1-20
X	JP, 10-278193, A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.), 20 October, 1998 (20.10.98) (Family: none)	1-20
X	EP, 866107, A (DAIKIN IND LTD), 23 September, 1998 (23.09.98) & JP, 9-157578, A	1-10, 15-17, 19
X	EP, 866108, A (DAIKIN IND LTD), 23 September, 1998 (23.09.98) & JP, 9-157616, A	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 February, 2000 (03.02.00)Date of mailing of the international search report  
15 February, 2000 (15.02.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/06377

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
IPC 7 B 3 2 B 2 7 / 3 0, F 1 6 C 3 3 / 2 0

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
IPC 7 B 3 2 B 2 7 / 3 0, F 1 6 C 3 3 / 2 0

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
日本国実用新案登録公報 1996-1999年  
日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 98/50229, A (ダイキン工業株式会社) 12. 11 月. 1998 (12. 11. 98) (ファミリーなし)	1-20
X	J P, 10-278193, A (ダイキン工業株式会社) 20. 1 0. 1998 (20. 10. 98) (ファミリーなし)	1-20
X	E P, 866107, A (DAIKIN IND LTD) 23. 9月. 1998 (23. 09. 98) & J P, 9-157578, A	1-10, 15-17, 19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 03. 02. 00

国際調査報告の発送日 15.02.00

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
芦原 ゆりか

4 S 9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 866108, A (DAIKIN IND LTD) 23. 9月. 1998 (23. 09. 98) & JP, 9-157616, A	1-20